

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-034001

(43)Date of publication of application : 09.02.2001

(51)Int.Cl.

G03G 5/07
G03G 5/147

(21)Application number : 11-206187

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 21.07.1999

(72)Inventor : ASANO MASANARI
ITAMI AKIHIKO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, IMAGE FORMING METHOD, IMAGE FORMING DEVICE AND PROCESS CARTRIDGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin layer having high mechanical strength even at high temperature and high humidity and at low temperature and low humidity by providing a specified degree of swelling to the resin layer containing a siloxane-base resin having a structural unit with electric charge transferring performance and also having a crosslinked structure.

SOLUTION: The electrophotographic photoreceptor has a resin layer containing a siloxane-base resin having a structural unit with electric charge transferring performance and also having a crosslinked structure. The degree of swelling of the resin layer in methanol is $\leq 10\%$, preferably $\leq 7\%$. The siloxane-base resin is a siloxane resin having a chemical structure with such characteristics as to exhibit drift mobility of electron or hole incorporated as a partial structure and it is produced by a known method using an organosilicon compound having a hydroxyl group or a hydrolyzable group. The degree of swelling is controlled by varying the curing temperature and time of the resin layer, the kind of silicone compound for forming the siloxane-base resin, the number of functional groups in the compound and the kinds of other additives.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-34001

(P2001-34001A)

(43)公開日 平成13年2月9日(2001.2.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 0 3 G 5/07	1 0 5	G 0 3 G 5/07	1 0 5 2 H 0 6 8
	1 0 3		1 0 3
5/147	5 0 2	5/147	5 0 2
	5 0 3		5 0 3
	5 0 4		5 0 4

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 61 頁)

(21)出願番号 特願平11-206187

(22)出願日 平成11年7月21日(1999.7.21)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 浅野 真生

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72)発明者 伊丹 明彦

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

Fターム(参考) 2H068 AA03 AA04 BA58 BB31 BB33

BB44 BB57 CA06 FA03 FA15

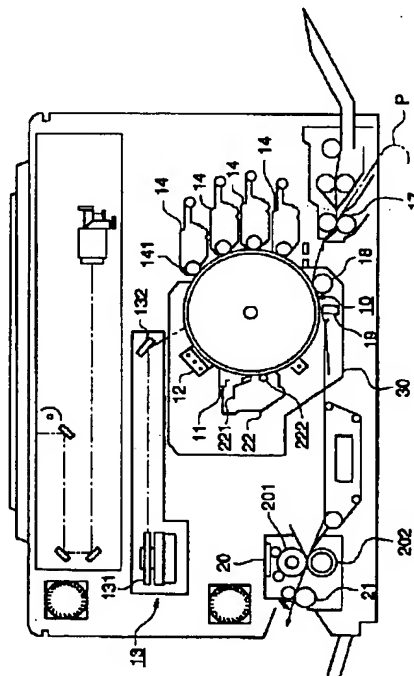
FA16 FA27

(54)【発明の名称】 電子写真感光体、画像形成方法、画像形成装置及びプロセスカートリッジ

(57)【要約】

【課題】 高温高湿及び低温低湿の何れの条件下でも有機感光層上に被覆して設けられた樹脂層の機械的強度が大であり、耐摩耗性、耐傷性に優れており、多数回の繰り返しの画像形成の過程で有機感光層の膜厚減耗量や表面のトナーや紙粉等のフィルミングや擦り傷の発生等が少なく、従ってまた画像のカブリ、画像流れ、画像ボケ、筋故障等の発生がなく、高濃度、高解像力の鮮明な画像が得られる感光体、画像形成方法、画像形成装置及びプロセスカートリッジの提供。

【解決手段】 導電性支持体上に電荷発生層、電荷輸送層、樹脂層を順次積層してなる電子写真感光体において、該樹脂層が電荷輸送性能を有する構造単位を有し、かつ架橋構造を有するシロキサン系樹脂を含有する層であって、該樹脂層の下層の塗布溶媒に対する膨潤度が10%以下であることを特徴とする電子写真感光体。



1

【特許請求の範囲】

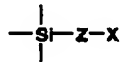
【請求項 1】 導電性支持体上に少なくとも感光層及び樹脂層を有する電子写真感光体において、該樹脂層が電荷輸送性能を有する構造単位を有し、かつ架橋構造を有するシロキサン系樹脂を含有する層であって、該樹脂層の膨潤度が 10%以下であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】 前記樹脂層が、水酸基或いは加水分解性基を有する有機ケイ素化合物と、電荷輸送性能を有する構造単位を含む化合物とを反応させて得られる架橋構造を有するシロキサン系樹脂を含有する層であって、該樹脂層の膨潤度が 10%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真感光体。

【請求項 3】 前記樹脂層が下記一般式 (1) で表される構造を含む架橋構造を有するシロキサン系樹脂であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電子写真感光体。

【化 1】

一般式(1)



(式中、X は電荷輸送性能を有する構造単位、Z は二価以上の任意の連結基を表す。)

【請求項 4】 前記一般式 (1) の Z が、置換若しくは未置換のアルキレン基、アリーレン基であることを特徴とする請求項 3 に記載の電子写真感光体。

【請求項 5】 前記一般式 (1) の Z が、隣接する結合原子 (ケイ素原子 Si と前記電荷輸送性能を有する構造単位の一部を構成する炭素原子 C) を除いた 2 価以上の原子又は基であることを特徴とする請求項 3 に記載の電子写真感光体。

【請求項 6】 前記一般式 (1) の Z が、O、S、NR であり、R は水素原子又は 1 価の有機基であることを特徴とする請求項 5 に記載の電子写真感光体。

【請求項 7】 前記電子写真感光体の樹脂層の膜厚が 2.5 μm 以下であることを特徴とする請求項 1～6 の何れか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 8】 前記樹脂層中に、フッ素原子又はケイ素原子を含有するポリマーを含む有機微粒子を含有することを特徴とする請求項 1～7 の何れか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 9】 前記樹脂層中に無機微粒子を含有することを特徴とする請求項 1～8 の何れか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 10】 前記樹脂層中に酸化防止剤を含有することを特徴とする請求項 1～9 の何れか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 11】 前記電子写真感光体の電荷輸送層の膜厚が 15 μm 以上であることを特徴とする請求項 1～1

2

0 の何れか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 12】 前記樹脂層が最外層であることを特徴とする請求項 1～11 の何れか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 13】 前記請求項 1～12 の何れか 1 項に記載の電子写真感光体を用い、帯電、像露光、現像、転写、分離及びクリーニングの工程を繰り返して画像形成を行うことを特徴とする画像形成方法。

【請求項 14】 前記請求項 1～12 の何れか 1 項に記載の電子写真感光体を用い、帯電、像露光、現像、転写、分離及びクリーニングの工程を繰り返して画像形成を行うことを特徴とする画像形成装置。

【請求項 15】 前記請求項 1～12 の何れか 1 項に記載の電子写真感光体と、帯電器、像露光器、現像器、転写器、分離器及びクリーニング装置の少なくともひとつを組み合わせて構成され、装置本体に着脱自在に設けられることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20 【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真感光体、該電子写真感光体を用いた画像形成方法、画像形成装置及びプロセスカートリッジに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真感光体には無機感光層を有する無機感光体が用いられたが、近年無機感光体に代えて有機感光層を有する有機感光体が多く用いられるようになった。上記有機感光体では有機感光層に用いられる光導電性物質として可視光から赤外光まで各種露光光源に対応した材料が開発し易いこと、環境汚染のない材料を選択できること、製造コストが安いこと等、無機感光体に比して優れた点が多いが、唯一の欠点は機械的強度が弱く、多数枚の複写やプリント時に感光層表面が摩耗、損傷して電子写真性能が劣化し易いことである。

30 【0003】 上記有機感光体の表面は、帯電器、現像器、転写器及びクリーニング器等により、電気的及び機械的な外力が直接加えられるため摩耗損傷し易く、それらに対する耐久性の改良が要請されている。具体的には、摺擦による感光体表面の摩耗や傷の発生、異物の混入や紙詰まり処理時の衝撃等に対する機械的耐久性の向上が要請され、無機感光体並みの強度が強く求められている。また、コロナ帯電時に発生するオゾンや活性酸素等による感光体表面の劣化等に対する耐久性も要請されている。

40 【0004】 そこで、上記有機感光体 (以下感光体ともいう) の有機感光層の層構成として導電性支持体上に必要により中間層を設け、その上に電荷発生物質 (CGM) 含有する電荷発生層 (CGL)、電荷輸送物質 (CTM) を含有する電荷輸送層 (CTL) 及び樹脂層をこの順に設けたものが重要視され、特に該樹脂層の種々の改良方法が提案されている。即ち、感光体の樹脂層にビ

50

スフェノールZ型ポリカーボネートをバインダー樹脂として用いることにより、表面の摩耗特性、トナーフィルミング特性等が改善されることが報告されている。また、特開平6-118681号公報では感光体の表面層にコロイダルシリカ含有硬化性シリコン樹脂等のシロキサン樹脂を用いることが報告されている。

【0005】しかしながら、ビスフェノールZ型ポリカーボネートをバインダー樹脂として用いた感光体では、なお耐摩耗特性が不足しており、満足できる耐久性を有していない。一方、コロイダルシリカ含有硬化性シリコン樹脂等のシロキサン樹脂の表面層は強度特性に優れ、従来有機感光体の欠点であった耐摩耗性や耐傷性向上の手段として広く検討されてきたが、電位特性に問題があり、特に低温低湿環境下での画像形成の過程で残留電位が上昇し、画質が劣化し易いという問題が生じた。

【0006】そこで本発明者等は電荷輸送性能を有する構造単位をシロキサン樹脂中に組み込むことで、低温低湿環境下での電位特性が改善されることを見いだした(特願平11-70380号明細書)。

【0007】しかしながら、なお多数回の繰り返しての画像形成の過程で感光層の膜厚減耗やフィルミングやスリキズを生じ易く、画像濃度の低下、カブリの発生、黒ボチ、スジ故障の発生や画像流れ、画像ボケ等を発生し易く、特にそれらの欠点は低温低湿、高温高湿環境下で著しいことが分かってきた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実情に基いて提案されたものであり、その目的とするところは、高温高湿及び低温低湿の何れの条件下でも有機感光層上に被覆して設けられた樹脂層の機械的強度が大であり、耐摩耗性、耐傷性に優れており、多数回の繰り返しての画像形成の過程で有機感光層の膜厚減耗量や表面のトナーや紙粉等のフィルミングや擦り傷の発生等が少なく、従ってまた画像のカブリ、画像流れ、画像ボケ、筋故障等の発生がなく、高濃度、高解像力の鮮明な画像が得られる感光体、該感光体を用いた画像形成方法、画像形成装置及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題を解決するため鋭意検討の結果、後述する特定の樹脂構成の樹脂層を有する感光体の該樹脂層の特定の溶剤に対する膨潤度を10%以下とすることにより上記の目的が達成されることを見出だすに到ったのである。

【0010】上記の目的は下記構成により達成される。

【0011】1. 導電性支持体上に少なくとも感光層及び樹脂層を有する電子写真感光体において、該樹脂層が電荷輸送性能を有する構造単位を有し、かつ架橋構造を有するシロキサン系樹脂を含有する層であって、該樹脂層の膨潤度が10%以下であることを特徴とする電子写真感光体。

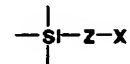
【0012】2. 前記樹脂層が、水酸基或いは加水分解性基を有する有機ケイ素化合物と、電荷輸送性能を有する構造単位を含む化合物とを反応させて得られる架橋構造を有するシロキサン系樹脂を含有する層であって、該樹脂層の膨潤度が10%以下であることを特徴とする前記1に記載の電子写真感光体。

【0013】3. 前記樹脂層が下記一般式(1)で表される構造を含む架橋構造を有するシロキサン系樹脂であることを特徴とする前記1又は2に記載の電子写真感光体。

【0014】

【化2】

一般式(1)



【0015】(式中、Xは電荷輸送性能を有する構造単位、Zは二価以上の任意の連結基を表す。)

4. 前記一般式(1)のZが、置換若しくは未置換のアルキレン基、アリーレン基であることを特徴とする前記3に記載の電子写真感光体。

【0016】5. 前記一般式(1)のZが、隣接する結合原子(ケイ素原子Siと前記電荷輸送性能を有する構造単位の一部を構成する炭素原子C)を除いた2価以上の原子又は基であることを特徴とする前記3に記載の電子写真感光体。

【0017】6. 前記一般式(1)のZが、O、S、N、Rであり、Rは水素原子又は1価の有機基であることを特徴とする前記5に記載の電子写真感光体。

【0018】7. 前記電子写真感光体の樹脂層の膜厚が2.5μm以下であることを特徴とする前記1～6の何れか1項に記載の電子写真感光体。

【0019】8. 前記樹脂層中に、フッ素原子又はケイ素原子を含有するポリマーを含む有機微粒子を含有することを特徴とする前記1～7の何れか1項に記載の電子写真感光体。

【0020】9. 前記樹脂層中に無機微粒子を含有することを特徴とする前記1～8の何れか1項に記載の電子写真感光体。

【0021】10. 前記樹脂層中に酸化防止剤を含有することを特徴とする前記1～9の何れか1項に記載の電子写真感光体。

【0022】11. 前記電子写真感光体の電荷輸送層の膜厚が15μm以上であることを特徴とする前記1～10の何れか1項に記載の電子写真感光体。

【0023】12. 前記樹脂層が最外層であることを特徴とする前記1～11の何れか1項に記載の電子写真感光体。

【0024】13. 前記1～12の何れか1項に記載の電子写真感光体を用い、帯電、像露光、現像、転写、分

5

離及びクリーニングの工程を繰り返して画像形成を行うことを特徴とする画像形成方法。

【0025】14. 前記1～12の何れか1項に記載の電子写真感光体を用い、帯電、像露光、現像、転写、分離及びクリーニングの工程を繰り返して画像形成を行うことを特徴とする画像形成装置。

【0026】15. 前記1～12の何れか1項に記載の電子写真感光体と、帯電器、像露光器、現像器、転写器、分離器及びクリーニング装置の少なくともひとつを組み合わせて構成され、装置本体に着脱自在に設けられることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【0027】以下、本発明を詳細に説明する。

【0028】即ち、本発明者等の鋭意検討の結果、従来の有機感光層を硬化させることにより、擦り傷耐性や耐摩耗性等を低減させ、耐久性性を向上させる方法は、感光層の硬化により却って該感光層がもろくなり、かつ電子写真性能が追従できない等の問題が発生し、耐久性に限界があり、通常要請される画像形成50万回の耐刷性の達成が困難になることが分かってきた。そこで、本発明者等は、感光層の樹脂層に電荷輸送機能を有する構造単位を有し、かつ架橋構造を有するシロキサン系樹脂

(以後、本発明の樹脂ともいう)を含有させることにより、高耐久性化を達成するための検討を進めてきたが、該本発明の樹脂を含有する樹脂層のメタノール膨潤度が高温高湿下及び低温低湿下、特に低温低湿下での膜厚減耗量低下やフィルミング、スリキズ等の発生や、画像流れ、画像ボケ等のシロキサン系樹脂に特有な画像欠陥と密接な関係があることに気付き、本発明を完成したのである。なお、上記樹脂層がメタノールのような親水性溶媒に対して活性(溶解性)を有するか否かが画像形成時の画像流れや画像ボケに関連するものと推察される。

【0029】上記のようにして、本発明の感光体の有機感光層上に設けられる樹脂層の膨潤度を低く抑えることによって環境条件に左右されることなく画像欠陥のない良質の画像が得られる感光体を見いだすに至ったのである。

【0030】〈感光体の説明〉本発明の感光体は、電荷輸送性能を有し、かつ架橋構造を有するシロキサン系樹脂を含有する樹脂層(以後本発明の樹脂層ともいう)を有する点に特徴があり、さらには該樹脂層のメタノール膨潤度が10%以下、好ましくは7%以下であることを特徴としている。

【0031】《本発明の樹脂層の形成に用いられるシロキサン系樹脂》本発明の樹脂層の形成に用いられるシロキサン系樹脂は公知の方法により、通常は水酸基又は加水分解性基を有する有機ケイ素化合物を用いて製造される。前記有機ケイ素化合物は下記一般式(A)～(D)の化学式で示される。

【0032】

【化3】

6

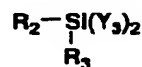
一般式(A)



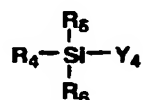
一般式(B)



一般式(C)



一般式(D)



【0033】(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ は式中のケイ素に炭素が直接結合した形の有機基を表し、 $\text{Y}_1 \sim \text{Y}_4$ は水酸基又は加水分解性基を表す。)上記一般式(A)～(D)中の $\text{Y}_1 \sim \text{Y}_4$ が加水分解性基の場合は、加水分解性基としてメトキシ基、エトキシ基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルアミノ基、アセトキシ基、プロペノキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基等が挙げられる。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ に示されるケイ素に炭素が直接結合した形の有機基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチル、ビフェニル等のアリール基、 γ -グリシドキシプロピル、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル等の含エポキシ基、 γ -アクリロキシプロピル、 γ -メタアクリロキシプロピルの含(メタ)アクリロイル基、 γ -ヒドロキシプロピル、2,3-ジヒドロキシプロピルオキシプロピル等の含水酸基、ビニル、プロペニル等の含ビニル基、 γ -メルカプトプロピル等の含メルカプト基、 γ -アミノプロピル、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピル等の含アミノ基、 γ -クロロプロピル、1,1,1-トリフロロプロピル、ノナフルオロヘキシル、パーフルオロオクチルエチル等の含ハロゲン基、その他ニトロ、シアノ置換アルキル基等を挙げることができる。又、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ はそれぞれの有機基が同一でも良く、異なってもよい。

【0034】前記シロキサン系樹脂の原料として用いられる前記有機ケイ素化合物は、一般にはケイ素原子に結合している加水分解性基の数 n が1のとき、有機ケイ素化合物の高分子化反応は抑制される。 n が2、3又は4のときは高分子化反応が起こりやすく、特に3或いは4では高度に架橋反応を進めることが可能である。従って、これらをコントロールすることにより得られる塗布層液の保存性や塗布層の硬度等を制御することが出来る。

【0035】又、前記シロキサン系樹脂の原料としては前記有機ケイ素化合物を酸性条件下又は塩基性条件下で加水分解してオリゴマー化或いはポリマー化した加水分解縮合物を用いることもできる。

【0036】なお、前記シロキサン系樹脂は、予め化学構造単位にシロキサン結合を有するモノマー、オリゴマ

一、ポリマーを反応させて（加水分解反応、触媒や架橋剤を加えた反応等を含む）3次元網目構造を形成し、硬化させた樹脂を意味する。即ち、シロキサン結合を有する有機ケイ素化合物を加水分解反応とその後の脱水縮合によりシロキサン結合を促進させ3次元網目構造を形成させ、その結果生成した架橋構造を有するシロキサン系樹脂を意味する。

【0037】又、前記シロキサン系樹脂は水酸基或いは加水分解性基を有するコロイダルシリカを含ませて、架橋構造の一部にシリカ粒子を取り込んだ樹脂としてもよい。

【0038】《本発明の樹脂層の形成》本発明の樹脂層を形成する樹脂（電荷輸送性能を有する構造単位を含み、且つ架橋構造を有するシロキサン系樹脂）とは、電子或いは正孔のドリフト移動度を示す特性を有する化学構造（＝電荷輸送性能を有する構造単位）を前記シロキサン系樹脂中に部分構造として組み込んだものである。具体的には本発明の樹脂層の樹脂は一般的に電荷輸送物質として用いられる化合物（以後電荷輸送性化合物又はCTMとも云う）を前記シロキサン系樹脂中に部分構造として有している。

【0039】なお、前記電荷輸送性能を有する構造単位とは、電子或いは正孔のドリフト移動度を有する性質を示す構造単位、或いはCTM残基であり、又別の定義としてはTime-Of-Flight法などの電荷輸送性能を検知できる公知の方法により電荷輸送に起因する検出電流が得られる構造単位、或いはCTM残基として表現することもできる。

【0040】以下に前記シロキサン系樹脂中に有機ケイ素化合物との反応により電荷輸送性能を有する構造単位を形成することのできるCTMについて説明する。

【0041】例えば正孔輸送型CTM：キサゾール、オキサジアゾール、チアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾリン、ビスイミダゾリジン、スチリル、ヒドラゾン、ベンジジン、ピラゾリン、スチルベン化合物、アミン、オキサゾロン、ベンゾチアゾール、ベンズイミダゾール、キナゾリン、ベンゾフラン、アクリジン、フェナジン、アミノスチルベン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルピレン、ポリ-9-ビニルアントラセンなどの化学構造を前記シロキサン系樹脂の部分構造として含有する。

【0042】一方、電子輸送型CTMとしては無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、トリニトロベンゼン、テトラニトロベンゼン、ニトロベンズニトリル、ピクリルクロライド、キノンクロロイミド、クロラニル、ブロマニル、ベンゾキノン、ナフトキノン、ジフェノキノン、トロポキノン、アントラキノン、1-クロロアントラキノン、ジニトロアントラキ

ノン、4-ニトロベンゾフェノン、4, 4'-ジニトロベンゾフェノン、4-ニトロベンザルマロンジニトリル、 α -シアノ- β -(p-シアノフェニル)-2-(p-クロロフェニル)エチレン、2, 7-ジニトロフルオレン、2, 4, 7-トリニトロフルオレン、2, 4, 5, 7-テトラニトロフルオレン、9-フルオレニリデンジシアノメチレンマロノニトリル、ポリニトロ-9-フルオロニリデンジシアノメチレンマロノジニトリル、ピクリン酸、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、3, 5-ジニトロ安息香酸、ペンタフルオロ安息香酸、5-ニトロサリチル酸、3, 5-ジニトロサリチル酸、フタル酸、メリット酸などの化学構造を前記シロキサン系樹脂の部分構造として含有する。

【0043】本発明の前記一般式(1)において、好ましい電荷輸送性能を有する構造単位は、前記の如き通常用いられるCTMの残基であり、該CTMを構成する炭素原子又はケイ素原子を介して式中のZで示される連結原子又は連結基に結合し、Zを介して前記シロキサン系樹脂中に含有される。

【0044】(式中、Xは電荷輸送性能を有する構造単位であって、該構造単位を構成する炭素原子又はケイ素原子を介して式中のZと結合する基、Zは隣接する結合原子(SiとC)を除いた2個以上の原子又は基である。)

但し、Zが3個以上の原子の時は式中のSiとC以外のZの結合手は結合が可能な前記硬化性樹脂中のいずれかの構成原子と結合しているか又は他の原子、分子基と連結した構造(基)を有する。

【0045】又、前記一般式の中で、Z原子として、特に酸素原子(O)、硫黄原子(S)、窒素原子(N)が好ましい。

【0046】ここで、Zが窒素原子(N)の場合、前記連結基は-NR-で表される。(Rは水素原子又は1個の有機基である。)

電荷輸送性能を有する構造単位Xは式中では1個の基として示されているが、シロキサン系樹脂と反応させるCTMが2つ以上の反応性官能基を有している場合は硬化性樹脂中で2個以上のクロスリンク基として接合してもよく、単にペンダント基として接合していてもよい。

【0047】前記原子、即ちO、S、Nの原子はそれぞれ電荷輸送性能を有する化合物中に導入された水酸基、メルカプト基、アミン基と水酸基或いは加水分解性基を有する有機ケイ素化合物との反応によって形成され、シロキサン系樹脂中に電荷輸送性能を有する構造単位を部分構造として取り込む連結基である。

【0048】次に本発明の樹脂の形成に用いられる電荷輸送性能を有する化合物中の水酸基、メルカプト基、アミン基、有機ケイ素含有基を有するCTMについて説明する。

【0049】(水酸基を有するCTM) 前記水酸基を有

9

するCTMは、通常用いられる構造の電荷輸送物質で、且つ水酸基を有している化合物である。即ち、代表的には硬化性有機ケイ素化合物と結合して、樹脂層を形成することが出来る下記一般式で示されるCTMを挙げることができるが、下記構造に限定されるものではなく、電荷輸送性能を有し、且つ水酸基を有している化合物であればよい。

【0050】 $X-(R_1-OH)_m$

式中、

X：電荷輸送性能を有する構造単位、

R_1 ：単結合、置換又は無置換のアルキレン基、アリーレン基、

10

m ：1～5の整数である。

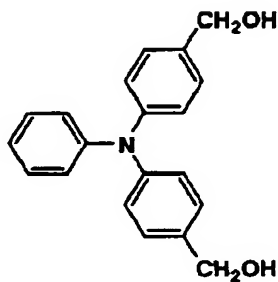
【0051】その中でも代表的なCTMを挙げれば下記のごときものがある。例えばトリアリールアミン系化合物は、トリフェニルアミン等のトリアリールアミン構造を電荷輸送性能を有する構造単位=Xとして有し、前記Xを構成する炭素原子を介して、又はXから延長されたアルキレン、アリーレン基を介して水酸基を有する化合物が好ましく用いられる。

【0052】1. トリアリールアミン系化合物

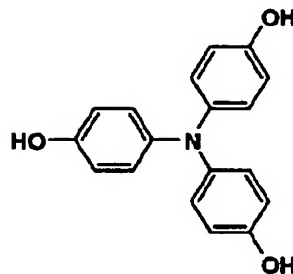
【0053】

【化4】

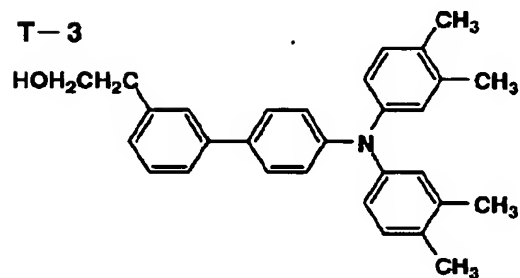
T-1



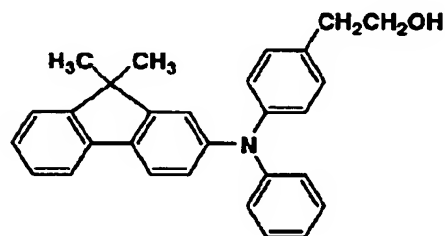
T-2



T-3



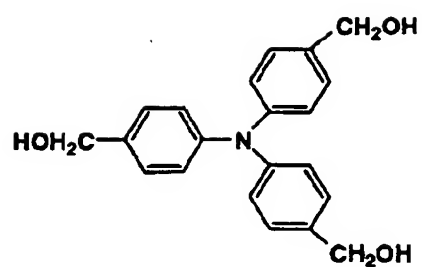
T-4



【0054】

【化5】

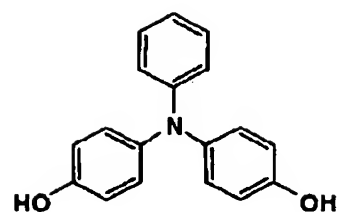
T-5



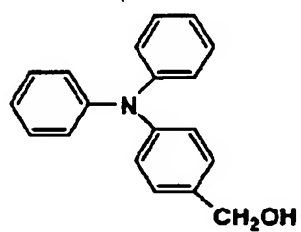
【0055】

【化6】

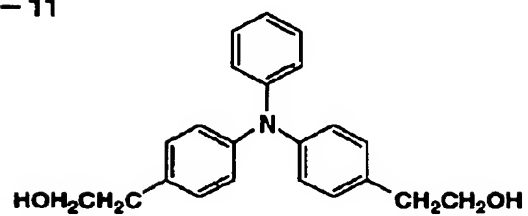
T-10



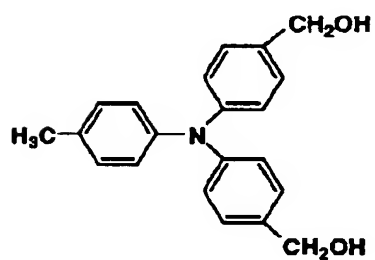
T-6



T-11



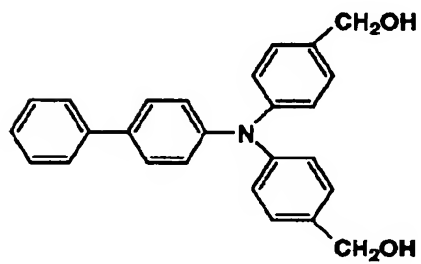
T-7



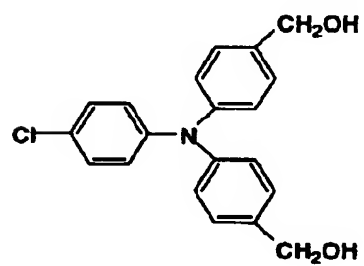
【0056】

【化7】

T-8

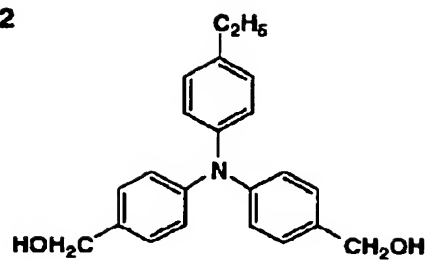


T-9



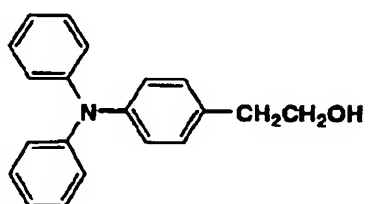
13

T-12

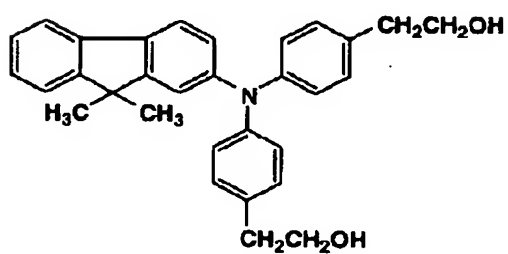


14

T-13



T-14

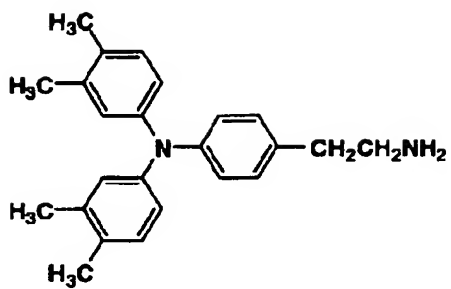


【0057】

【化8】

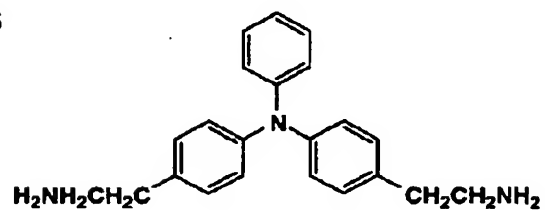
15

T-15

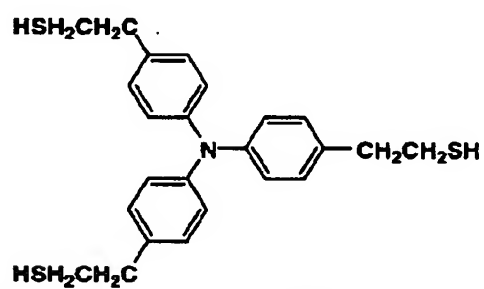


16

T-16



T-17



【0058】 2. ヒドラジン系化合物

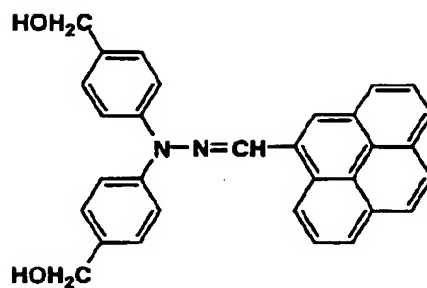
【化9】

【0059】

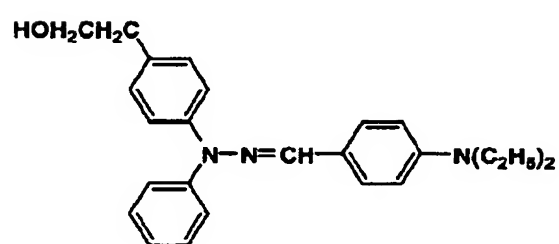
17

18

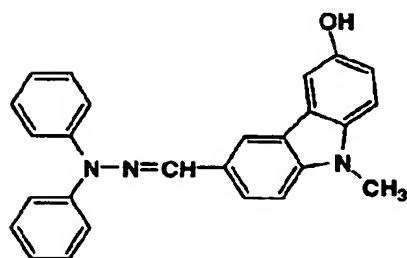
H-1



H-2



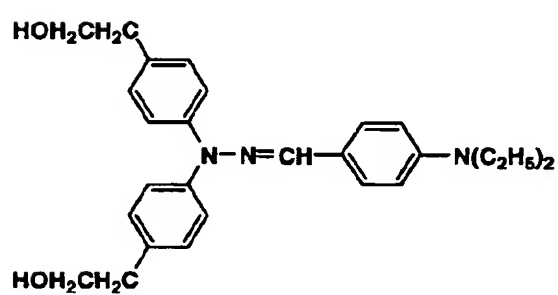
H-3



【0060】

【化10】

H-4

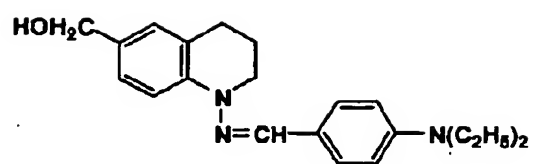


【0061】

【化11】

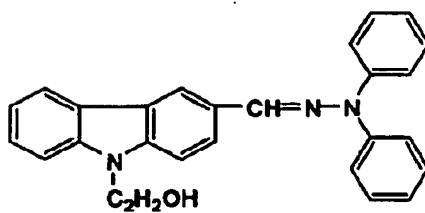
19

H-5

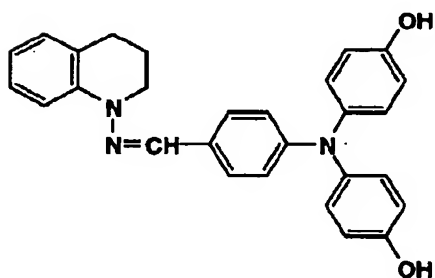


20

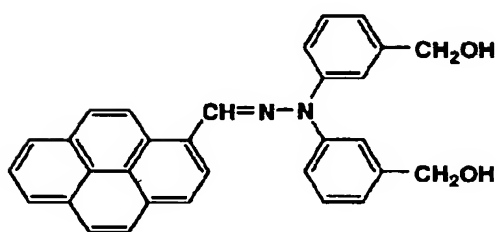
H-6



H-7



H-8



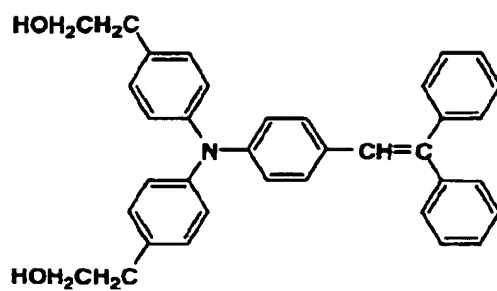
【0062】 3. スチルベン系化合物
【0063】

【化12】

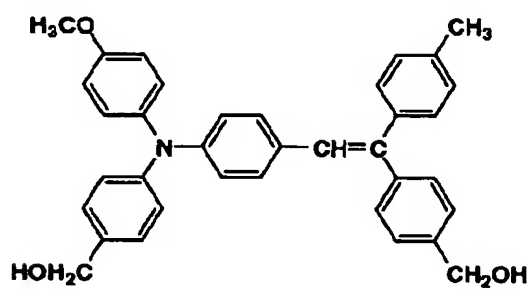
21

22

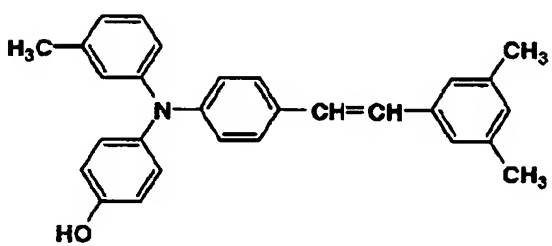
S-1



S-2



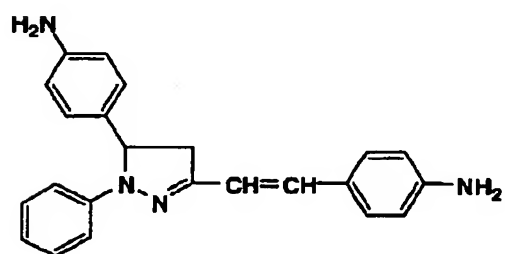
S-3



【0064】

【化13】

S-4



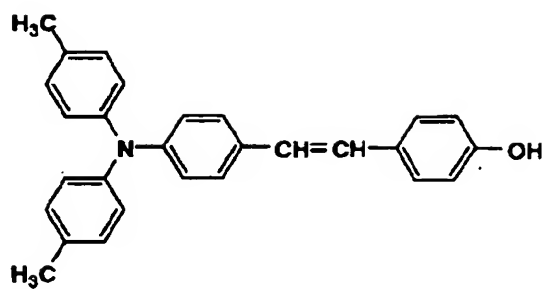
【0065】

【化14】

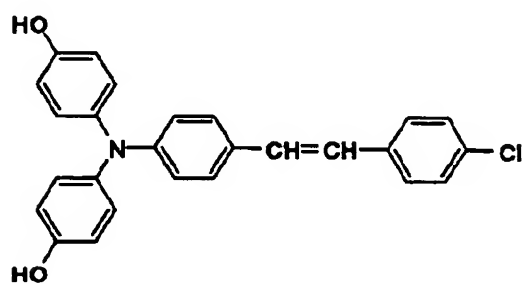
23

24

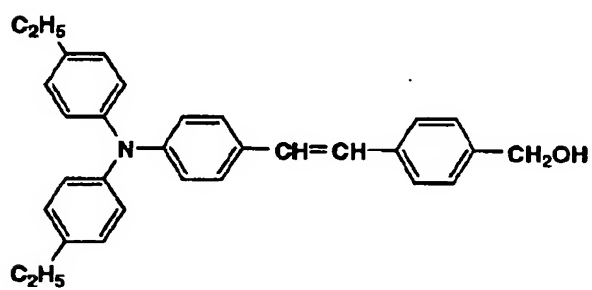
S-5



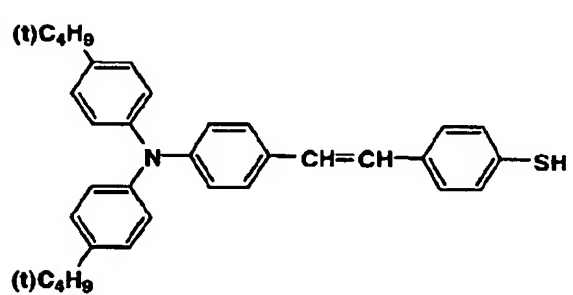
S-6



S-7



S-8

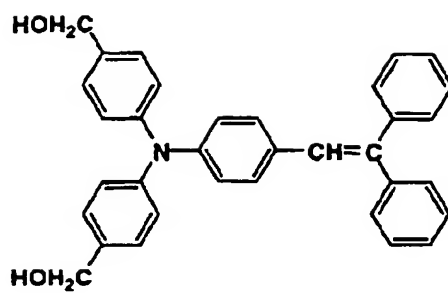


【0066】

【化15】

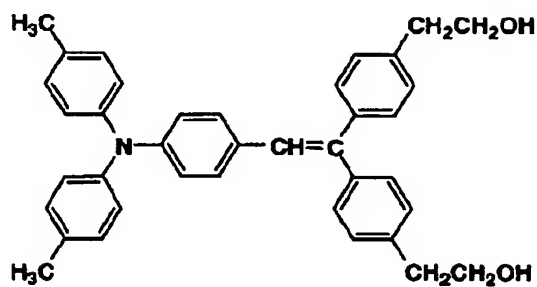
25

S-9

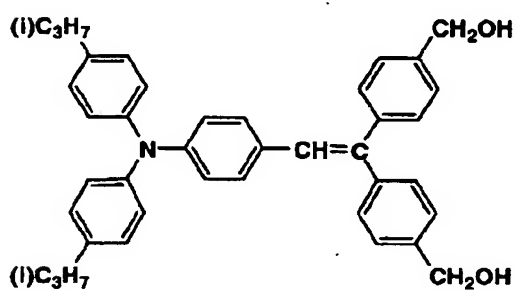


26

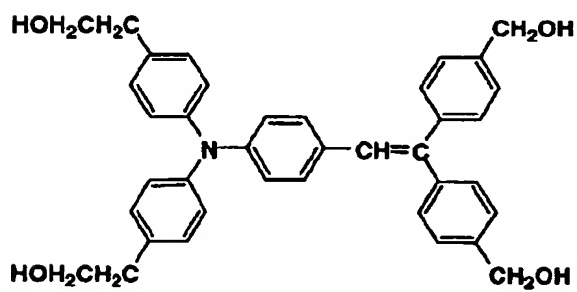
S-10



S-11



S-12

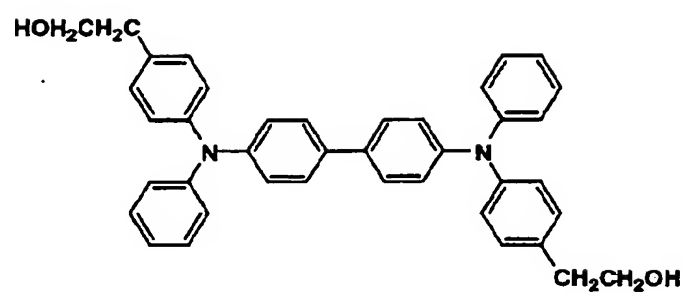


【0067】 4. ベンジジン系化合物
【0068】

【化16】

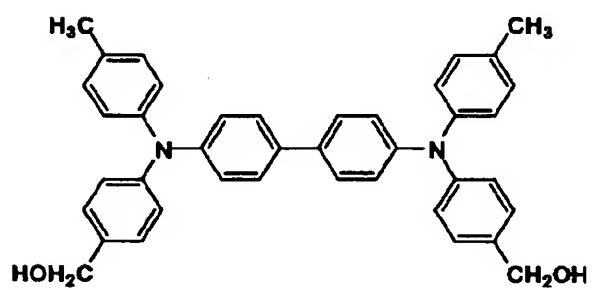
27

Be-1

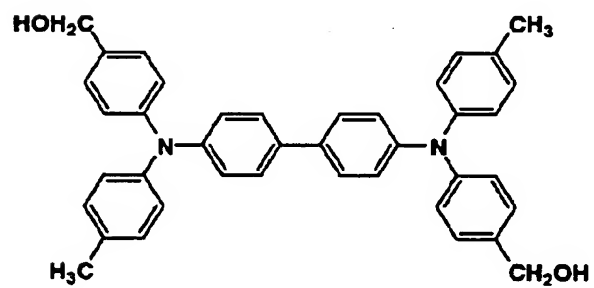


28

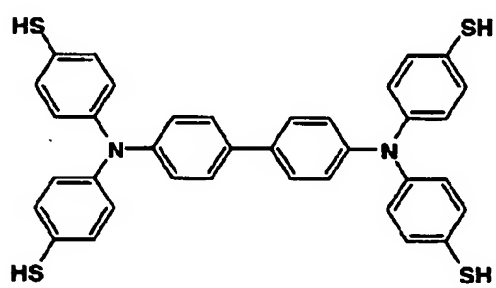
Be-2



Be-3



Be-4

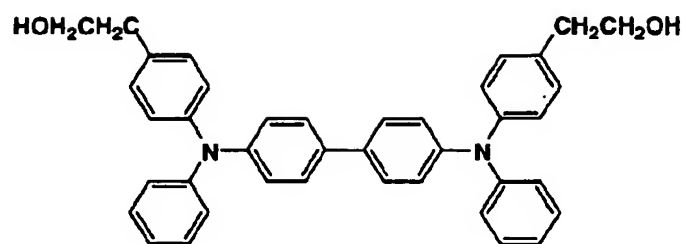
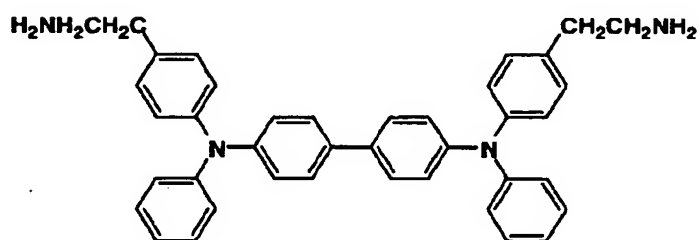
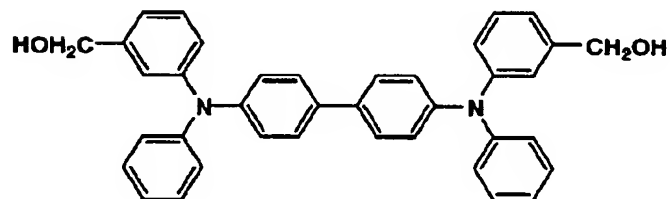


【0069】

【化17】

29

30

Be-5**Be-6****Be-7**

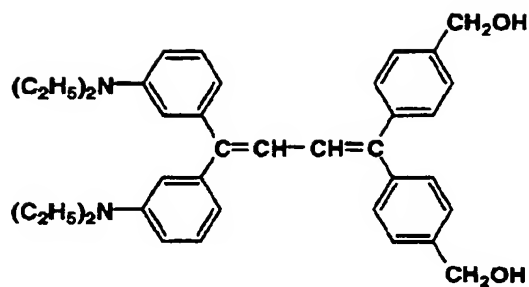
【0070】 5. プタジエン系化合物
【0071】

【化18】

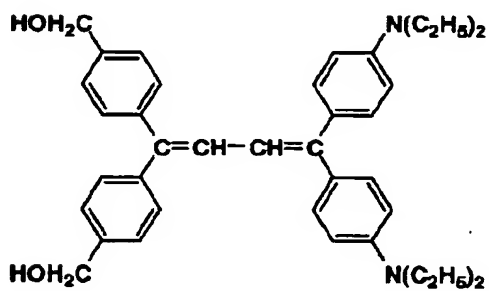
31

32

Bu-1



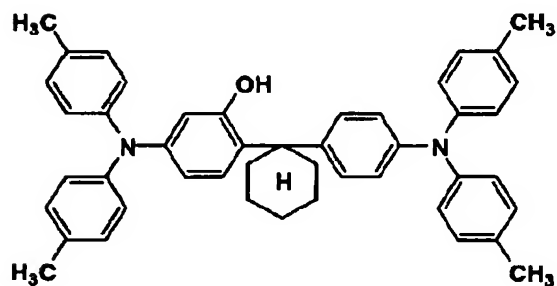
Bu-2



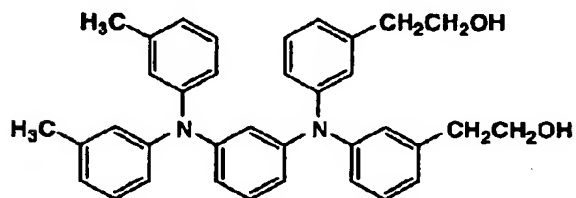
【0072】 6. その他の化合物
【0073】

【化19】

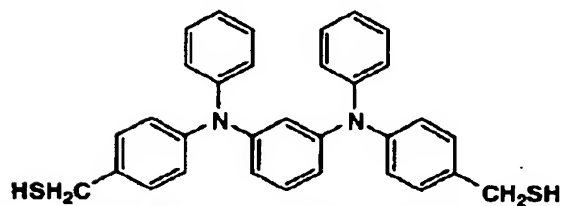
So-1



So-2



So-3



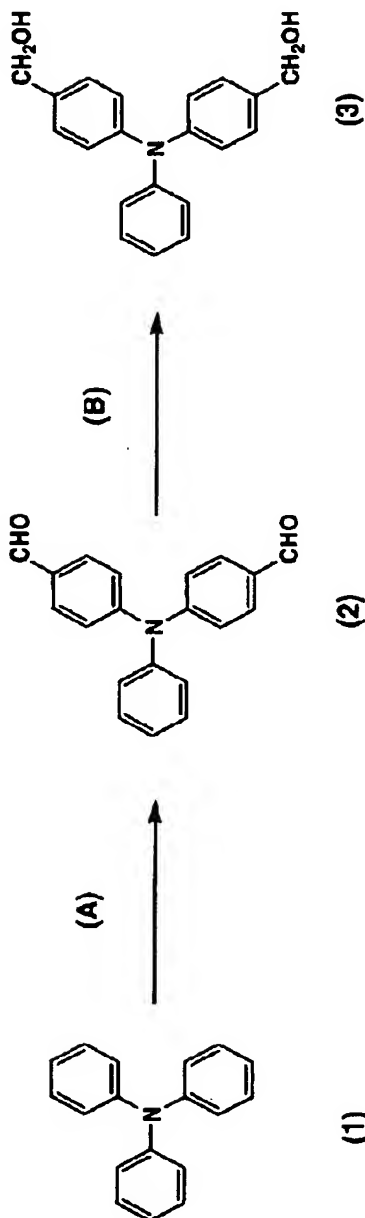
【0074】 《水酸基を有するCTMの合成》次に、水 酸基を有するCTMの合成例について述べる。

33

【0075】例示化合物T-1の合成

【0076】

【化20】



34

【0077】ステップA

温度計、冷却管、攪拌装置、滴下ロートの付いた四頭コルベンに、化合物(1) 49 gとオキシ塩化リン184 gを入れ加熱溶解した。滴下ロートよりジメチルホルムアミド117 gを徐々に滴下し、その後反応液温を85～95℃に保ち、約15時間攪拌を行った。次に反応液を大過剰の温水に徐々に注いだ後、攪拌しながらゆっくり冷却した。

【0078】析出した結晶を濾過及び乾燥した後、シリカゲル等により不純物吸着及びアセトニトリルでの再結晶により精製を行って化合物(2)を得た。収量は30 gであった。

【0079】ステップB

化合物(2) 30 gとエタノール100 mlをコルベンに投入し攪拌した。水素化ホウ素ナトリウム1.9 gを徐々に添加した後、液温を40～60℃に保ち、約2時間攪拌を行った。次に反応液を約300 mlの水に徐々にあけ、攪拌して結晶を析出させた。濾過後充分水洗して、乾燥し化合物(3)を得た。収量は30 gであった。

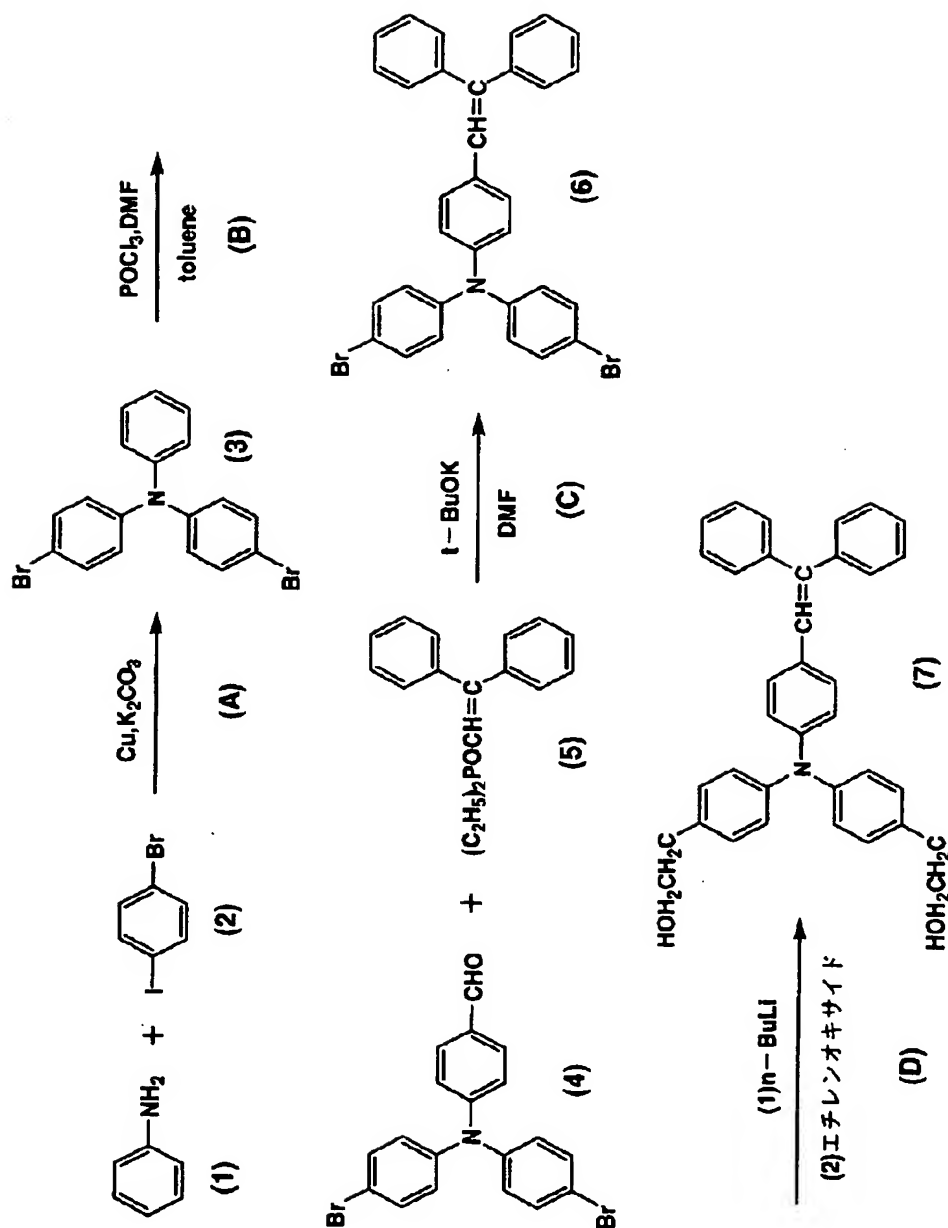
【0080】例示化合物S-1の合成

【0081】

【化21】

35

36



【0082】ステップA

温度計及び攪拌装置を付けた300mlコルベンに、 Cu を30g、 K_2CO_3 を60g、化合物(1)8g、化合物(2)100gを投入し、約180℃まで昇温して20時間攪拌した。冷却後濾過し、カラム精製により化合物(3)7gを得た。

【0083】ステップB

温度計、滴下ロート、アルゴンガス導入装置及び攪拌装置を付けた100mlコルベンをアルゴンガス雰囲気にし、これに化合物(3)7g、トルエン50ml、塩化ホスホリル3gを投入した。室温下で攪拌しながら、DMF2gをゆっくりと滴下し、その後約80℃に昇温して16時間攪拌した。約70℃の温水にあけてから冷却

した。これをトルエンにて抽出し、抽出液を水のpHが7になるまで水洗した。硫酸ナトリウムにて乾燥した後濃縮し、カラム精製により化合物(4)5gを得た。

【0084】ステップC

アルゴンガス導入装置及び攪拌装置を付けた100mlコルベンに $t\text{-BuOK}$ 1.0g、DMF60mlを投入し、アルゴンガス雰囲気にした。これに化合物(4)2.0g、化合物(5)2.2gを加え、室温で1時間攪拌した。これを大過剰の水にあげ、トルエンにて抽出し、抽出液を水洗した後、硫酸ナトリウムにて乾燥後、濃縮してからカラム精製を行い化合物(6)2.44gを得た。

【0085】ステップD

37

温度計、滴下ロート、アルゴンガス導入装置及び攪拌装置を付けた100mlコルベンにトルエンを投入し、アルゴンガス雰囲気にした。これにn-BuLiのヘキサン溶液(1.72M)15mlを加え、50℃に加温した。これに化合物(6)2.44gをトルエン30ml溶解させた液を滴下し、50℃に保って3時間攪拌した。これを-40℃に冷却した後、エチレンオキシド8mlを加え、-15℃まで昇温して1時間攪拌した。その後室温まで昇温し、水5mlを加えて、エーテル200mlにて抽出後、抽出液を飽和食塩水で洗浄した。洗浄液がpHになるまで洗浄した後、硫酸ナトリウムにて乾燥、濃縮、カラム精製して化合物(7)1.0gを得た。

【0086】〈メルカプト基を有するCTM〉次に、メルカプト基を有するCTMの具体例を下記に例示する。

【0087】メルカプト基を有するCTMとは、通常用いられる構造の電荷輸送物質で、且つメルカプト基を有

38

している化合物である。即ち、代表的には硬化性有機ケイ素化合物と結合して、樹脂層を形成することが出来る下記一般式で示される電荷輸送性化合物を挙げることができるが、下記構造に限定されるものではなく、電荷輸送性能を有し、且つメルカプト基を有している化合物であればよい。

【0088】 $X-(R_8-SH)_m$

ここにおいて、

X：電荷輸送性能を有する構造単位、

R_8 ：単結合、置換又は無置換のアルキレン、アリーレン基、

m：1～5の整数である。

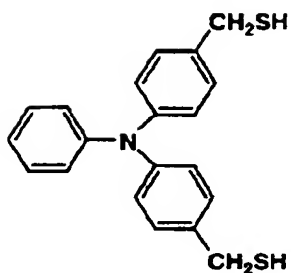
【0089】その中でも代表的なものを挙げれば下記のごときものがある。

【0090】

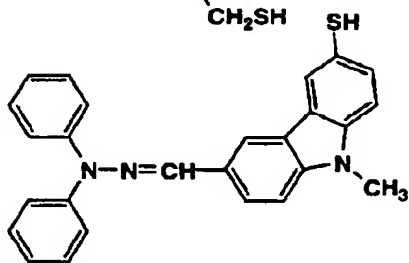
【化22】

39

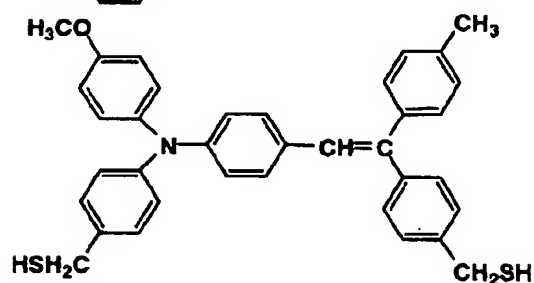
V-1



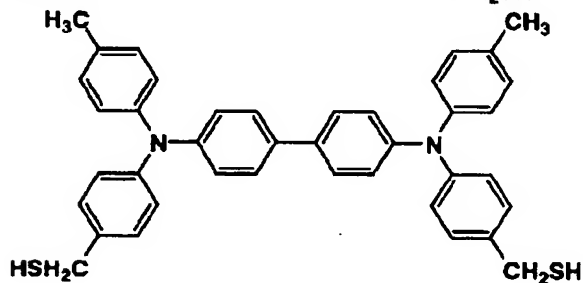
V-2



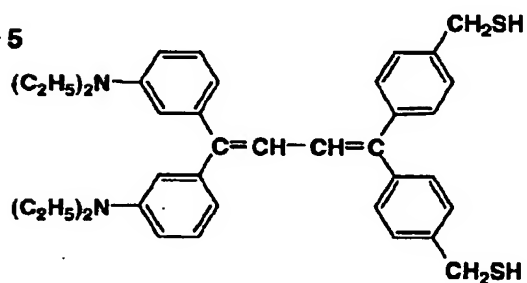
V-3



V-4



V-5



40

【0091】更に、アミノ基を有するCTMについて説明する。

【0092】アミノ基を有するCTMは、通常用いられる構造の電荷輸送物質で、且つアミノ基を有している化合物である。即ち、代表的には硬化性有機ケイ素化合物と結合して、樹脂層を形成することが出来る下記一般式で示されるCTMを挙げることができるが、下記構造に限定されるものではなく、電荷輸送性性能を有し、且つアミノ基を有している化合物であればよい。

【0093】 $X-(R_9-NR_{10}H)_m$

ここにおいて、

X：電荷輸送性能を有する構造単位、

R_9 ：単結合、置換、無置換のアルキレン、置換、無置換のアリーレン基、

R_{10} ：水素原子、置換、非置換のアルキル基、置換、非置換のアリール基、

m：1～5の整数である。

【0094】その中でも代表的なものを挙げれば下記の

41

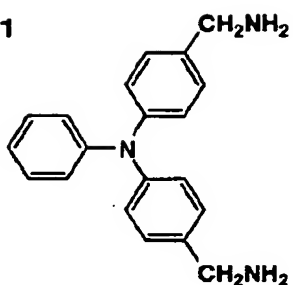
42

ごときものがある。

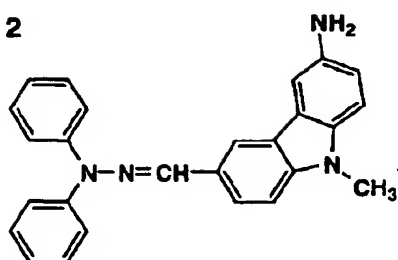
【0095】

【化23】

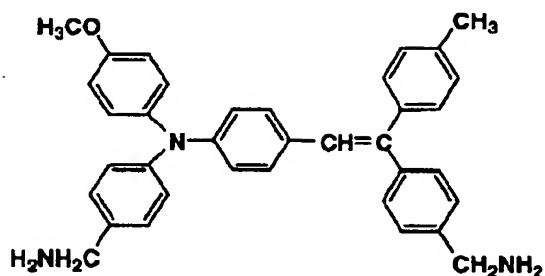
W-1



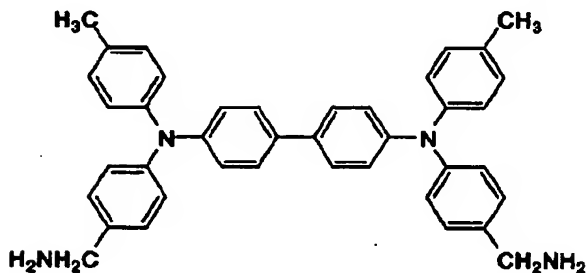
W-2



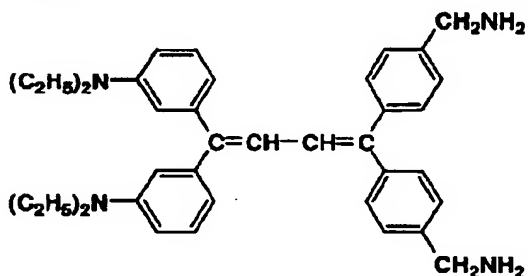
W-3



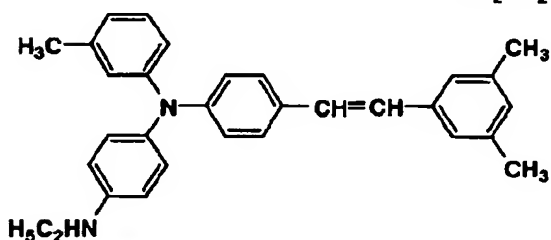
W-4



W-5



W-6



【0096】アミノ基を有する電荷輸送性化合物の中で、第一級アミン化合物（ $-NH_2$ ）の場合は2個の水素原子が有機ケイ素化合物と反応し、シロキサン構造に連結しても良い。第2級アミン化合物（ $-NHR_{10}$ ）の場合は1個の水素原子が有機ケイ素化合物と反応し、 R_{10} はブランチとして残存する基でも良く、架橋反応を起こす基でも良く、電荷輸送物質を含む化合物残基でもよ

い。

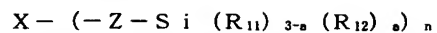
【0097】〈ケイ素原子含有基を有するCTM〉更に、ケイ素原子含有基を有するCTMについて説明する。

【0098】ケイ素原子含有基を有するCTMは、以下のような構造の電荷輸送物質である。この化合物も硬化性有機ケイ素化合物と結合して、樹脂層を形成すること

43

が出来る。

【0099】



(式中、Xは電荷輸送性能を有する構造単位を含む基であり、 R_{11} は水素原子、置換若しくは未置換のアルキル基、アリール基を示し、 R_{12} は加水分解性基又は水酸基を示し、Zは置換若しくは未置換のアルキレン基、アリ

44

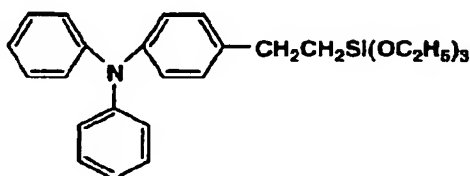
ーレン基を示す。 a は1～3の整数を示し、 n は整数を示す。)

その中でも代表的なものを挙げれば下記のごときものがある。

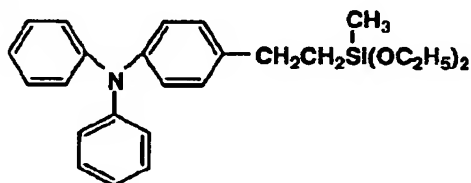
【0100】

【化24】

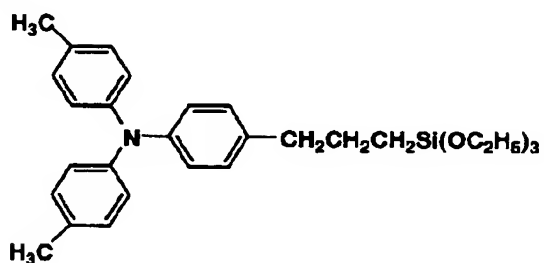
Si-1



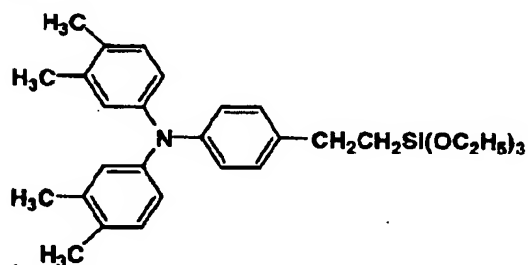
Si-2



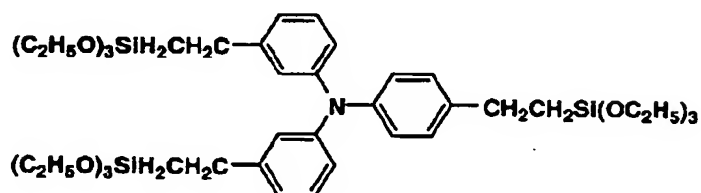
Si-3



Si-4



Si-5



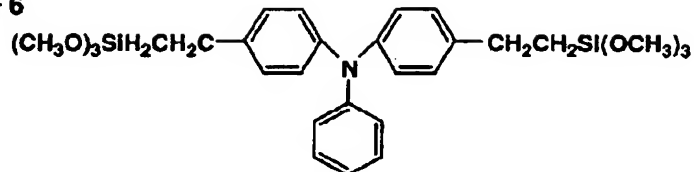
【0101】

【化25】

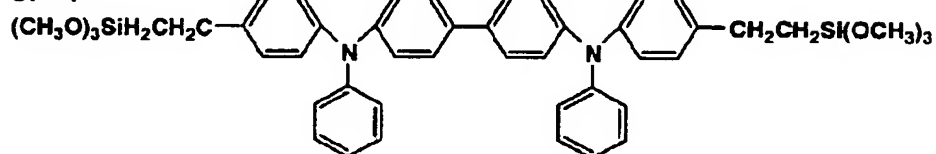
45

46

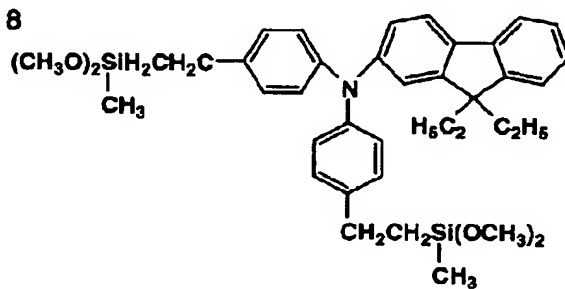
Si-6



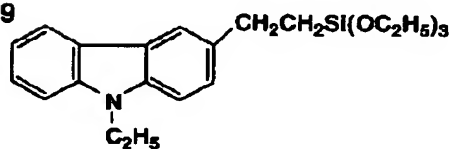
Si-7



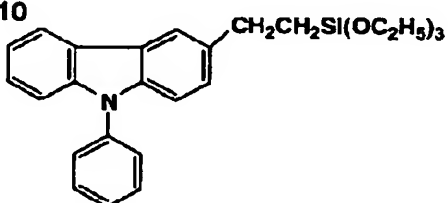
Si-8



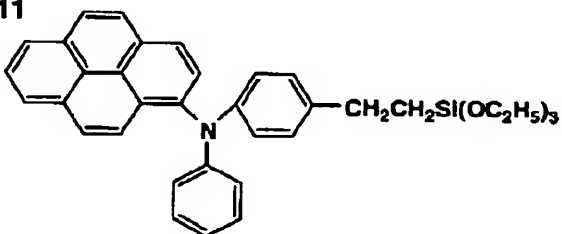
Si-9



Si-10



Si-11



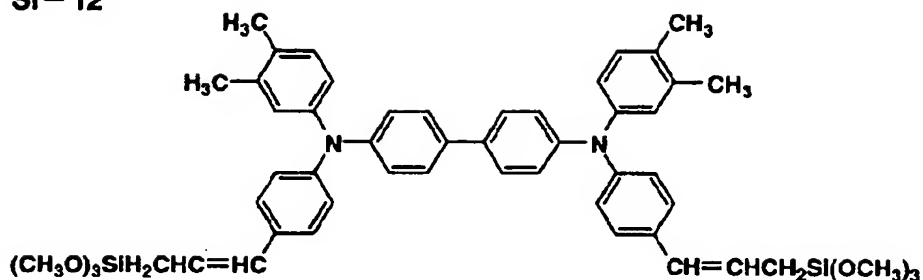
【0102】

【化26】

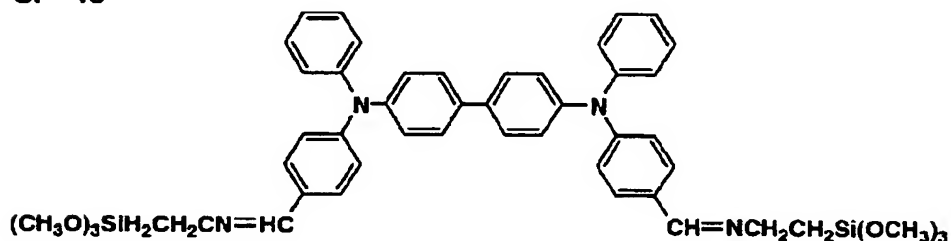
47

48

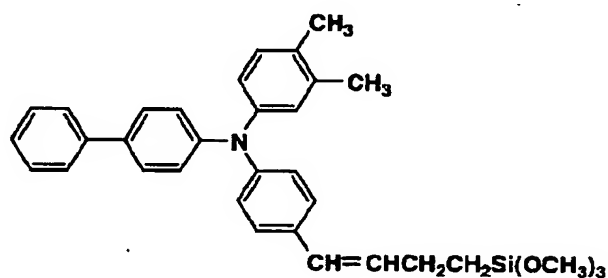
Si-12



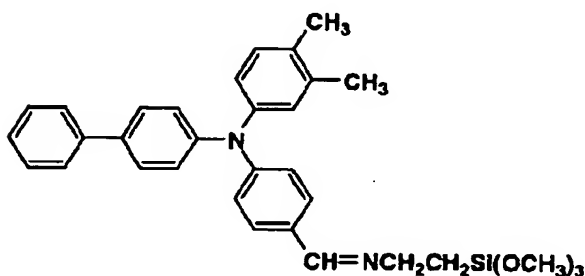
Si-13



Si-14



Si-15



【0103】前記シロキサン系樹脂の形成原料：前記一般式 (A) から (D) (以下 (A) ~ (D) という) のケイ素化合物の組成比としては、有機ケイ素化合物：

(A) + (B) 成分 1 モルに対し、(C) + (D) 成分 0.05 ~ 1 モルを用いることが好ましい。

【0104】またコロイダルシリカ (E) を添加する場合は前記 (A) + (B) + (C) + (D) 成分の総重量 100 部に対し (E) を 1 ~ 30 重量部を用いることが好ましい。

【0105】また前記有機ケイ素化合物やコロイダルシリカと反応して樹脂層を形成することができる反応性 C TM (F) の添加量は、前記 (A) + (B) + (C) + (D) 成分の総重量 100 部に対し (F) を 1 ~ 500

重量部を用いることが好ましい。前記 (A) + (B) 成分が少ない場合はシロキサン樹脂層は架橋密度が小さすぎ硬度が不足する。又、(A) + (B) 成分が多すぎると架橋密度が大きすぎ硬度は十分だが、脆い樹脂層となる。(E) 成分のコロイダルシリカ成分の過不足も、

(A) + (B) 成分と同様の傾向がみられる。一方、

(F) 成分が少ない場合はシロキサン樹脂層の電荷輸送能力が小さく、感度の低下、残電の上昇を生じ、(F) 成分が多い場合はシロキサン樹脂層の膜強度が弱くなる傾向がみられる。

【0106】本発明の樹脂 (電荷輸送性能を有する構造単位を有し、且つ架橋構造を有するシロキサン系樹脂) は予め構造単位にシロキサン結合を有するモノマー、オ

リゴマー、ポリマーに触媒や架橋剤を加えて新たな化学結合を形成させ3次元網目構造を形成することもあり、又加水分解反応とその後の脱水縮合によりシロキサン結合を促進させモノマー、オリゴマー、ポリマーから3次元網目構造を形成することもできる。

【0107】一般的には、アルコキシシランを有する組成物又はアルコキシシランとコロイダルシリカを有する組成物の縮合反応により3次元網目構造を形成することができる。

【0108】また前記の3次元網目構造を形成させる触媒としては有機カルボン酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭酸及びチオシアン酸の各アルカリ金属塩、有機アミン塩（水酸化テトラメチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウムアセテート）、スズ有機酸塩（スタンナスオクトエート、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンメルカプチド、ジブチルチンチオカルボキシレート、ジブチルチンマリエート等）、アルミニウム、亜鉛のオクテン酸、ナフテン酸塩、アセチルアセトン錯化合物等が挙げられる。

【0109】〈本発明の感光体の樹脂層の膨潤度〉次に、本発明の感光体においては、以上に説明した樹脂層のメタノールに対する膨潤度が10%以下であることを特徴としている。上記樹脂層のメタノールに対する膨潤度が10%を越えると、該樹脂層の架橋性が阻害されて十分な強度を有する層が得られず、感光体を多数回に亘り繰り返して画像形成に使用した場合、有機感光層の膜厚減耗や表面のフィルミングが大きくなり、従ってまた画像のカブリ、画像流れ、画像ボケ、ハーフトーン画像の筋故障等が発生して、高濃度、高解像力の鮮明な画像が得られなくなる。

【0110】《膨潤度の測定法》上記樹脂層における膨潤度 η (%)の測定は、感光体から感光層を剥離し、得られた感光層の切片を顕微鏡下にて観察し、表面層の膜厚 d_1 を測定する。その後、23℃雰囲気下で、上記感光層の切片上に23℃のメタノールを滴下し、これを5分間密閉容器中に放置後、直ちに膨潤した表面層の膜厚 d_2 を測定する。なお、必要に応じて写真撮影を行い、得られた写真を拡大して膜厚(d_1 、 d_2)を測定するようにしてもよい。膨潤度 η (%)は次式により算出される。

【0111】

$$\text{膨潤度 } \eta (\%) = \{ (d_2 - d_1) / d_1 \} \times 100$$

なお、上記膨潤度を小さくする手段は、樹脂層の硬化温度、時間、シロキサン系樹脂を形成するためのシリコン化合物の種類、該シリコン化合物の官能基数、他の添加剤の種類等を変化させることによりコントロールすることができる。ここで、上記樹脂層の膨潤度の測定に用いられる溶媒はメタノールである。本発明の感光体の樹脂層中に含有される前記一般式(1)の電荷輸送能付与基Xの含有割合は、好ましくは1~10重量%であ

り、1重量%未満では繰り返しての画像形成の過程で感度低下やカブリの発生が大となり、良質の画像が得られなくなり、10重量%を越えると繰り返しての画像形成の過程で電位低下により画像の濃度低下が大となり鮮明な画像が得られなくなる。また、本発明の感光体の樹脂層の膜厚は、好ましくは2.5 μm 以下であり、0.01 μm 以上がより好ましい。0.01 μm 未満では繰り返しての画像形成の過程で感光層が摩耗損傷して感光体が疲労劣化し易く、2.5 μm を越えると電子写真性能が低下し、カブリが増大し易く良質の画像形成が困難になる。

【0112】《樹脂層中に含有される有機微粒子》本発明の感光体の樹脂層中にはフッ素(F)原子又はケイ素(Si)原子を有するポリマーからなる有機微粒子を含有することができる。

【0113】上記フッ素原子含有有機微粒子としては、例えばポリフッ化ビニル、フッ化ビニリデン樹脂、ジクロロジフルオルエチレン樹脂、ポリテトラフルオルエチレン樹脂等のフッ素樹脂の1種又は2種以上を用いて形成され、その分子量は好ましくは3000又は500万のものが好ましく用いられ、該当する市販品をそのまま用いることができる。なお、商品名「セフボン-CMF」（セントラル硝子社製）などのフロロカーボン類も本発明に利用される。

【0114】次にケイ素原子含有有機微粒子としては、例えば、アルキルシリコン樹脂、フェニルシリコン樹脂、アルキルフェニルシリコン樹脂（炭素数1~8のアルキル）等のシリコン樹脂が用いられ市販品としては、「トスパール」（東芝シリコン社製）及び「トレフィル」（トレダウコーニング社製）等が好ましく用いられる。

【0115】《樹脂層中に含有される無機微粒子》本発明の樹脂層中には無機微粒子を含有することができる。

【0116】上記無機微粒子としては、例えば酸化チタン、シリカ、コロイダルシリカ、酸化アルミニウム等が用いられ、特にシリカ及びコロイダルシリカが重要であり、これらはチタンカップリング剤又はシランカップリング剤等で被覆して疎水化されるのが好ましい。上記有機微粒子及び無機微粒子の体積平均粒径は好ましくは0.01~5 μm であり、0.01未満では樹脂層の耐摩耗性及びクリーニング性への寄与が不十分であり、5 μm を越えると感光層表面に粒子が突出シテクリーニング部材を損傷してクリーニング性を悪化せしめ、画質が劣化し易くなる。

【0117】上記有機微粒子及び無機微粒子の体積平均粒径はHORIBAレーザ回折/散乱式粒度分布測定装置「LA-700」により測定される。

【0118】また、有機微粒子及び無機微粒子の樹脂層中の含有量は好ましくは50wt%以下、より好ましく

は0.1～30wt%であり、樹脂層へ有機微粒子を50wt%を越えて添加した場合は感光体の電子写真性能が低下して良質の画像が得られなくなる。

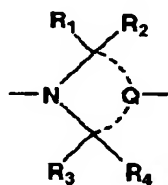
【0119】《樹脂層に添加される酸化防止剤》また、本発明の感光体においては、繰り返しての画像形成の過程での感光体の電子写真性能の疲労劣化を十分に防止するため、樹脂層中に酸化防止剤を含有することが好ましい。また、上記酸化防止剤は必要により下層の電荷輸送層（CTL）、電荷発生層（CGL）その他中間層等に含有させてもよい。

【0120】ここで、上記酸化防止剤とは感光層又は感光層表面に存在する自動酸化性物質に対して、光、熱、放電等の条件下での酸素の作用を防止又は制御する性質を有する有機化合物であり、下記の化合物群を挙げることができる。

【0121】（1）ラジカル連鎖禁止剤

- ・フェノール系酸化防止剤
- ヒンダードフェノール系
- ・アミン系酸化防止剤
- ヒンダードアミン系
- ジアリルジアミン系
- ジアリルアミン系
- ・ハイドロキノン系酸化防止剤
- （2）過酸化物分解剤
- ・硫黄系酸化防止剤
- チオエーテル類

一般式【A】



【0127】式中、R₁、R₂、R₃及びR₄は各水素原子又はアルキル基、アリール基を表し、Qは含窒素脂環を構成するに必要な原子団を表す。またR₁、R₂の組及びR₃、R₄の組の夫々の組においてその1つはZの中に組込まれて二重結合を与えてもよい。

【0128】更に、R₅は分岐状アルキル基、R₆、R₇及びR₈はそれぞれ水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基又はアリール基を表し、R₆、R₇及びR₈は相互に連結して環を形成してもよい。

【0129】R₉は水素原子、アルキル基又はアルキリデン基を表す。

【0130】前記R₁、R₂、R₃及びR₄は好ましくは炭素数1～40個のアルキル基であって、該アルキル基は置換基を有してもよく、置換基としては、例えばアリール基、アルコキシ基、カルボン酸基、アミド基、ハロゲン原子等任意のものが挙げられる。

・ 燐酸系酸化防止剤

亜燐酸エステル類

なお、ヒンダードフェノール系とは、フェノール性OH基ないしはフェノール性OHのアルコキシ化基のオルト位にかさ高い有機基を有する化合物であり、ヒンダードアミン系とはN原子近傍にかさ高い有機基を有する化合物である。かさ高い有機基としては分岐状アルキル基があり、例えばt-ブチル基が好ましい。

【0122】上記酸化防止剤のうちでは、（1）のラジカル連鎖禁止剤が良く、特にヒンダードフェノール系或いはヒンダードアミン系酸化防止剤が好ましい。

【0123】又、2種以上のものを併用してもよく、例えば（1）のヒンダードフェノール系酸化防止剤と

（2）のチオエーテル類の酸化防止剤との併用も良い。

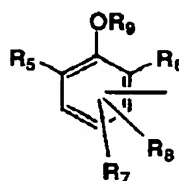
【0124】本発明において、更に好ましいものとしては、分子中に上記ヒンダードアミン構造を有するものが画像ボケ防止や黒ポチ対策等の画質改善に良く、別の態様として、ヒンダードフェノール構造単位とヒンダードアミン構造単位を分子内に含んでいるものも同様に好ましい。

【0125】本発明において好ましく用いられるヒンダードフェノール系及びヒンダードアミン系酸化防止剤として、下記一般式【A】及び【B】を構造単位として有する化合物がある。

【0126】

【化27】

一般式【B】



【0131】Zは含窒素脂環を構成するに必要な原子団であり、好ましくは5員環、6員環を構成する原子団である。

【0132】好ましい環構造としては、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピロリジン、イミダゾリジン、オキサゾリジン、チアゾリジン、セレナゾリジン、ピロリン、イミダゾリン、イソインドリン、テトラヒドロイソキノリン、テトラヒドロピリジン、ジヒドロピリジン、ジヒドロイソキノリン、オキサゾリン、チアゾリン、セレナゾリン、ピロール等の各環が挙げられ、特に好ましくはピペリジン、ピペラジン、モルホリン及びピロリジンの各環である。

【0133】前記R₆、R₈は炭素数3～40のtert-もしくはsec-アルキル基が好ましい。

【0134】R₇及びR₈はアルキル基としては、炭素数1～40のものが好ましく、アリール基としてはフェニ

53

ル基、ナフチル基、ビリジル基等が挙げられる。また R_6 と R_7 が環となる場合にはクロマン環が好ましい。

【0135】 R_9 の表すアルキル基、アルキリデン基を表し、炭素数 1~40 のものが好ましく、特に好ましいのは、炭素数 1~18 のものである。

【0136】 ヒンダードフェノール系或いはヒンダードアミン系酸化防止剤の樹脂中の含有量は 0.01~25 重量% が好ましい。25 重量% より多い含有量では樹脂層中の電荷輸送性能の低下が起こり、残留電位が増加しやすくなり、又膜強度の低下が発生する可能性がある。更に好ましくは 0.1~10 重量% がよい。

54

【0137】 又、前記酸化防止剤は下層の電荷発生層或いは電荷輸送層、中間層等にも必要により含有させても良い。これらの層への前記酸化防止剤の添加量は各層に対して 0.01~25 重量% が好ましい。

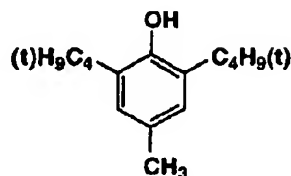
【0138】 本発明に用いられる酸化防止剤としては、上記の条件に適合するものであれば特に限定は無いが、具体例を下記にあげる。

【0139】 (1) ヒンダードフェノール構造単位を有する化合物例

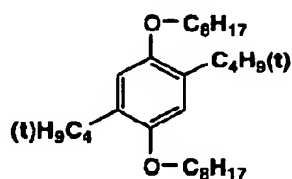
【0140】

【化28】

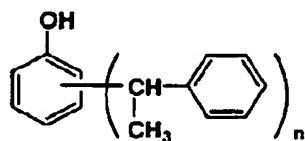
1-1



1-2

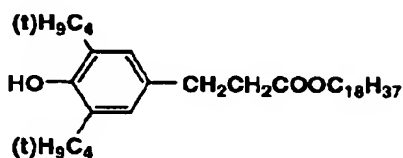


1-3

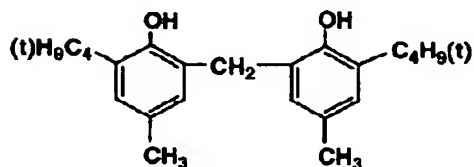


n: 2又は3

1-4



1-5

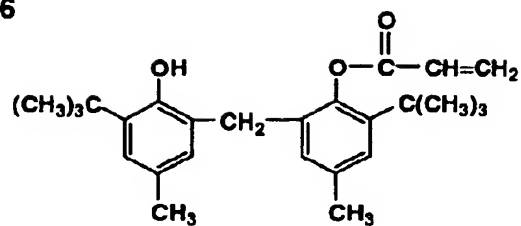


【0141】

【化29】

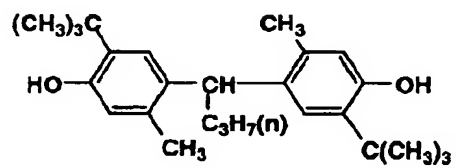
55

1-6

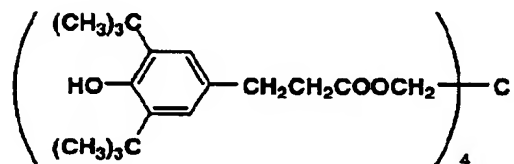


56

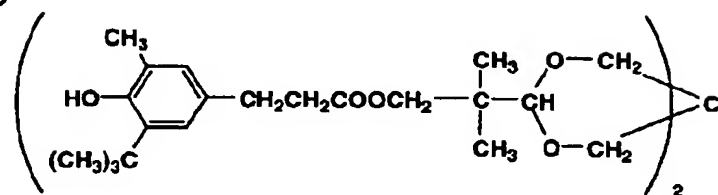
1-7



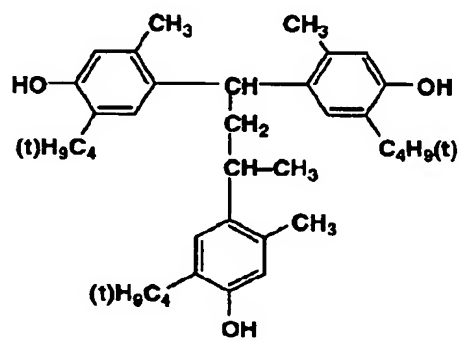
1-8



1-9



1-10



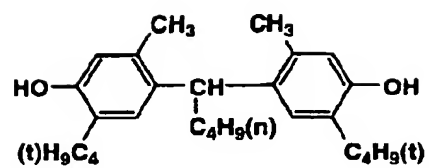
【0142】

【化30】

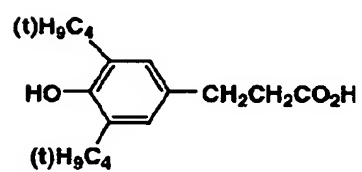
57

58

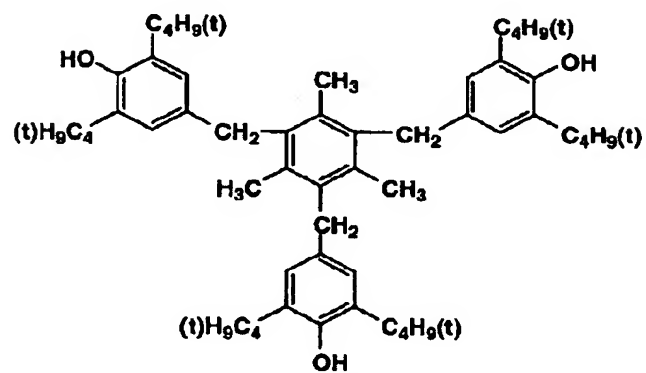
1-11



1-12



1-13



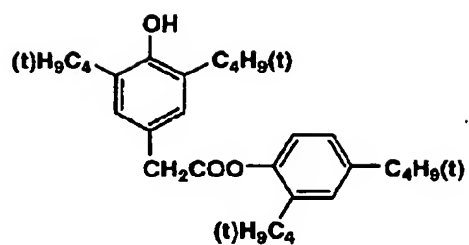
【0143】

【化31】

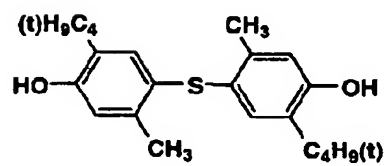
59

60

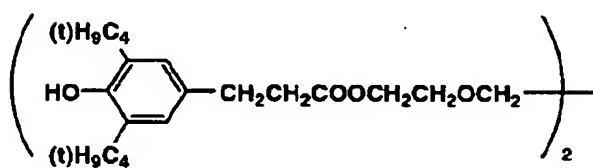
1-14



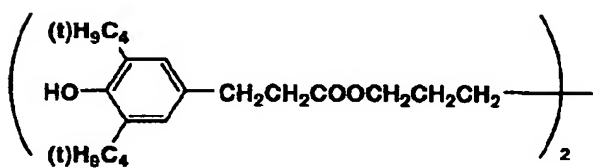
1-15



1-16



1-17



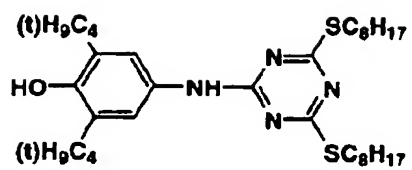
【0144】

【化32】

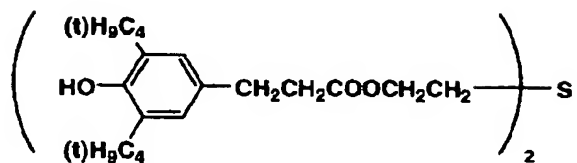
61

62

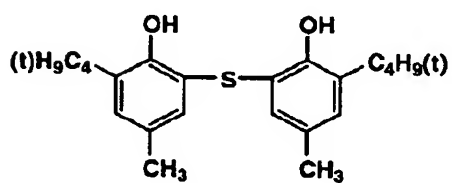
1-18



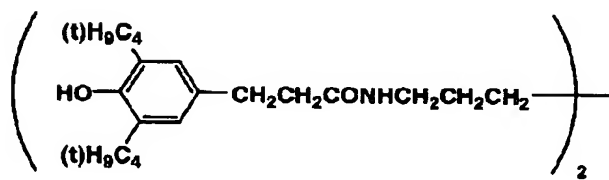
1-19



1-20



1-21

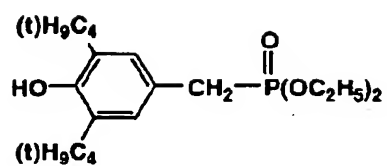


【0145】

【化33】

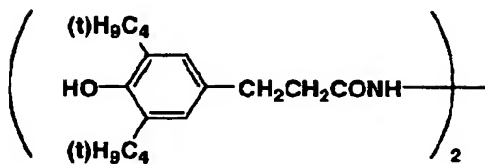
63

1-22

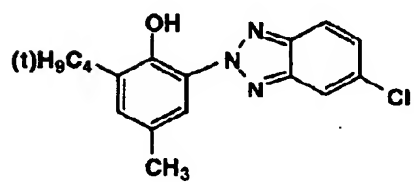


64

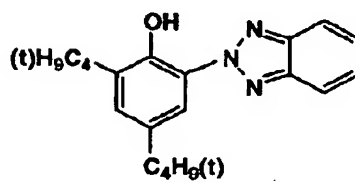
1-23



1-24



1-25

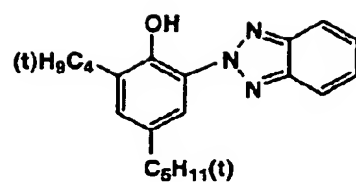


【0146】

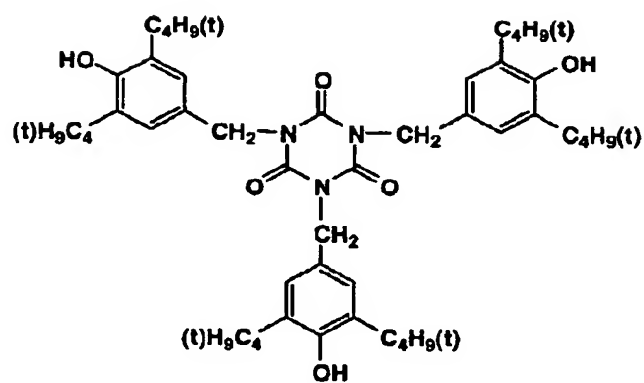
【化34】

65

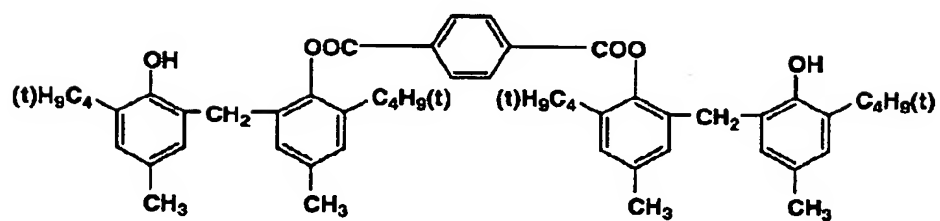
1-26



1-27



1-28



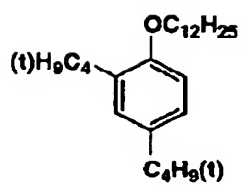
【0147】

【化35】

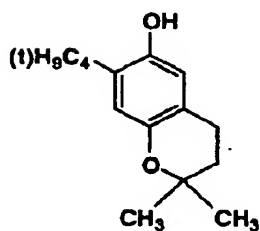
1-29

【0148】

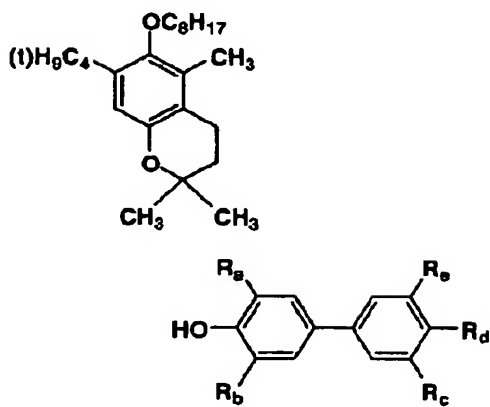
【化36】



1-30



1-31

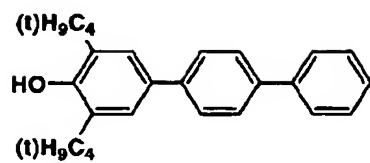


	R_a	R_b	R_c	R_d	R_e
1-32	(t)C ₄ H ₉	(t)C ₄ H ₉	H	H	H
1-33	(t)C ₄ H ₉	(t)C ₄ H ₉	H	CH ₃	H
1-34	(t)C ₄ H ₉	(t)C ₄ H ₉	(t)C ₄ H ₉	H	(t)C ₄ H ₉
1-35	(t)C ₄ H ₉	(t)C ₄ H ₉	(t)C ₄ H ₉	OH	(t)C ₄ H ₉
1-36	(t)C ₄ H ₉	H	H	H	H
1-37	(t)C ₅ H ₁₁	(t)C ₅ H ₁₁	H	H	H
1-38	(t)C ₅ H ₁₁	H	H	H	H
1-39	(t)C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	H

69

【0149】

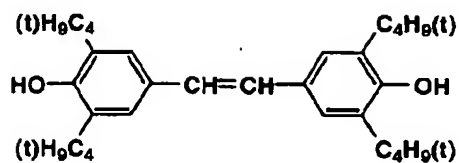
1-40



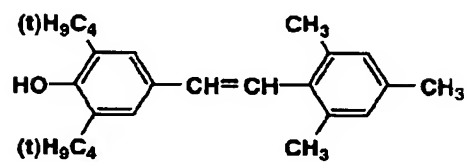
【化37】

70

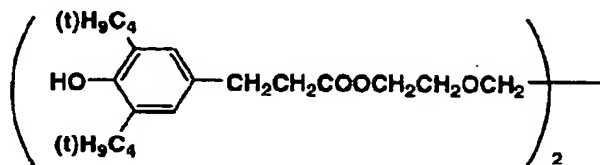
1-41



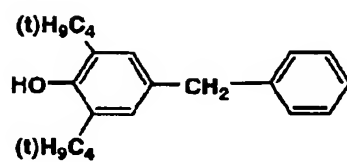
1-42



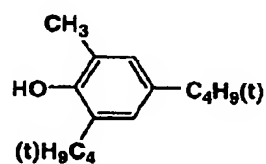
1-43



1-44



1-45

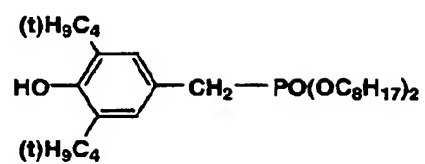


【0150】

【化38】

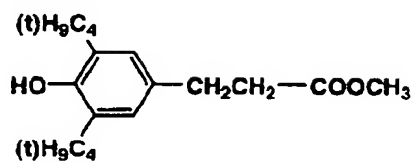
71

1-46

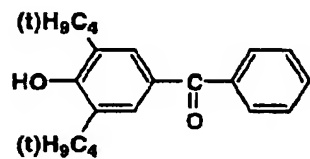


72

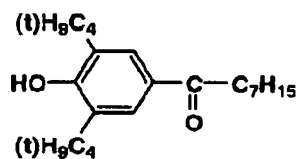
1-47



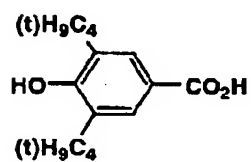
1-48



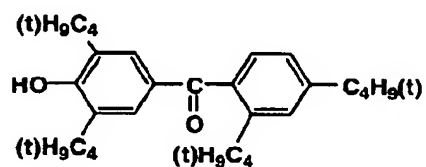
1-49



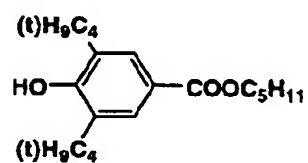
1-50



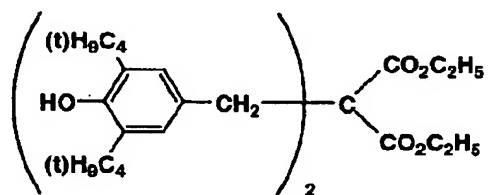
1-51



1-52



1-53

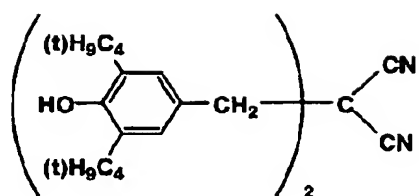


【0151】

【化39】

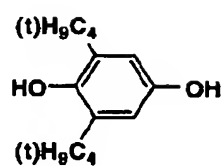
73

1-54

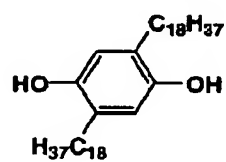


74

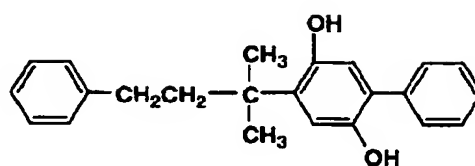
1-55



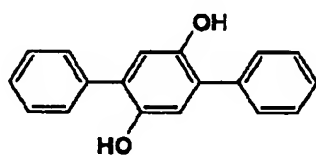
1-56



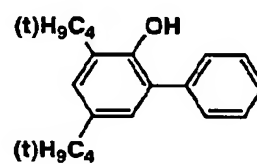
1-57



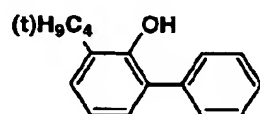
1-58



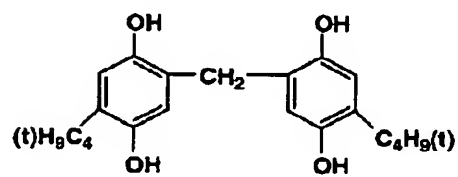
1-59



1-60



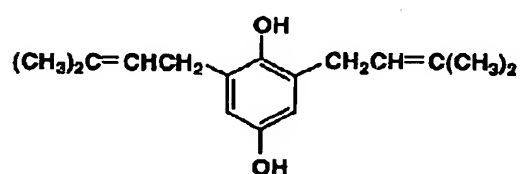
1-61



1-62



1-63

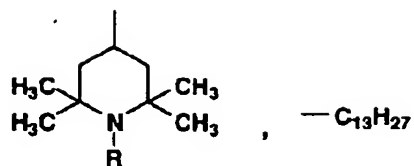
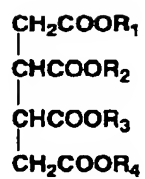


【0152】 (2) ヒンダードアミン構造単位を有する
化合物例

【0153】
【化40】

75

76

 $R_1 R_2 R_3 R_4 :$  R

2-1

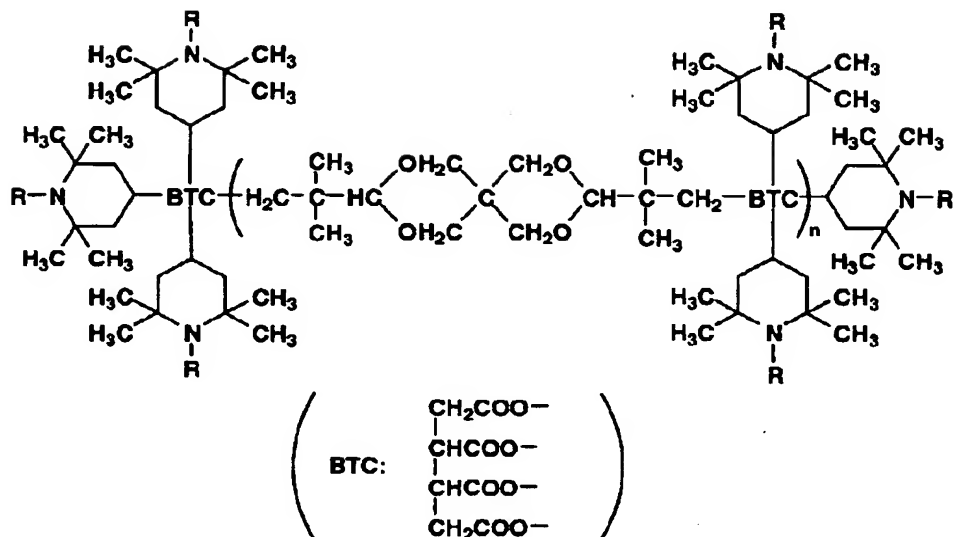
 $-\text{CH}_3$ R

2-2

 $-\text{H}$

【0154】

【化41】

 R

2-3

 $-\text{CH}_3$ R

2-4

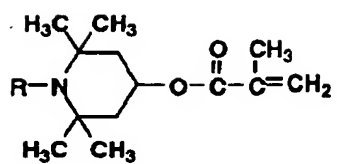
 $-\text{H}$

【0155】

【化42】

77

78



R

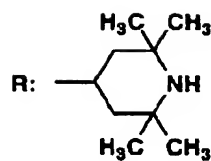
2-5



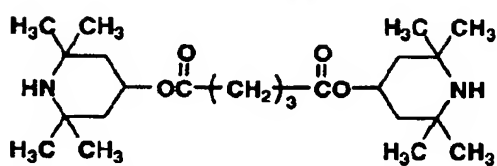
2-6



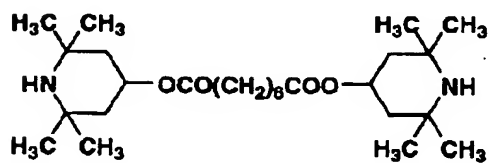
2-7



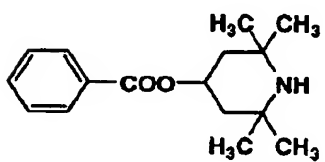
2-8



2-9



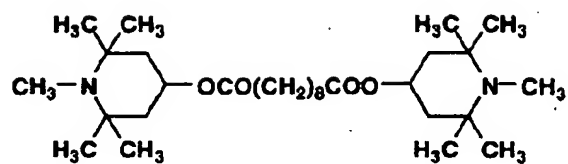
2-10



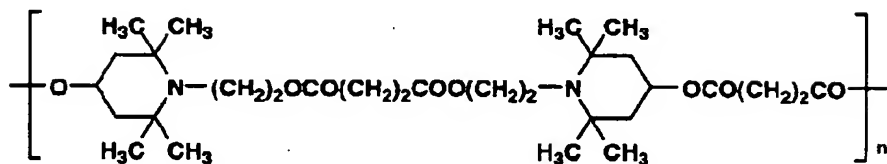
【0156】

【化43】

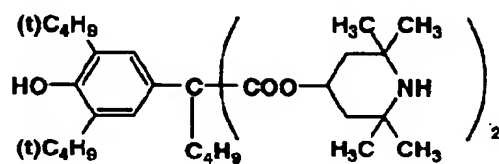
2-11



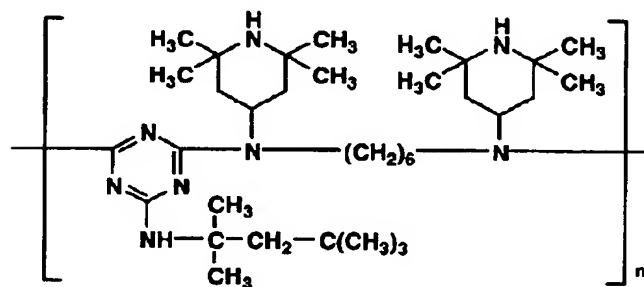
2-12



2-13



2-14



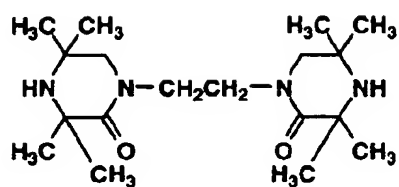
【0157】

【化44】

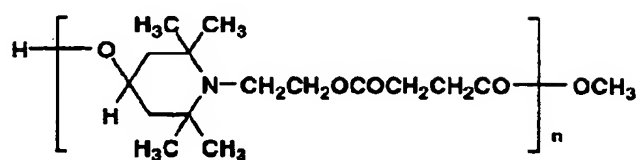
81

82

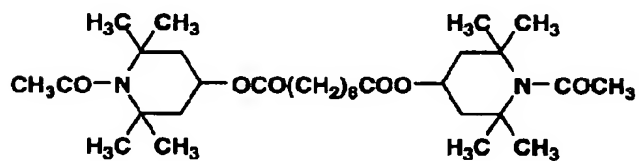
2-15



2-16



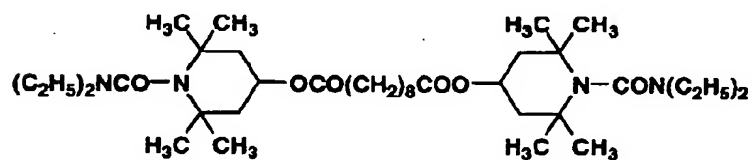
2-17



2-18



2-19

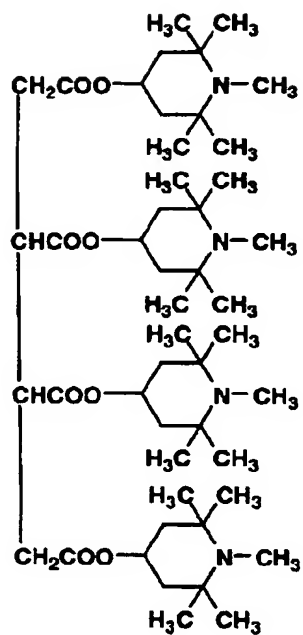


【0158】

【化45】

83

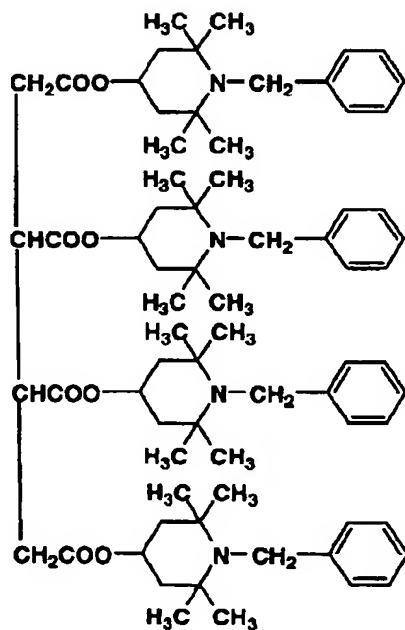
2-20



【0159】

【化46】

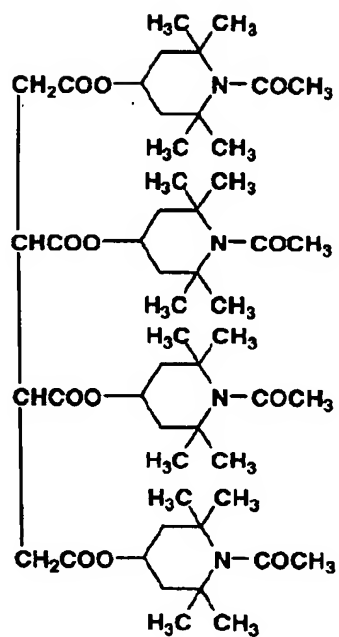
2-22



【0160】

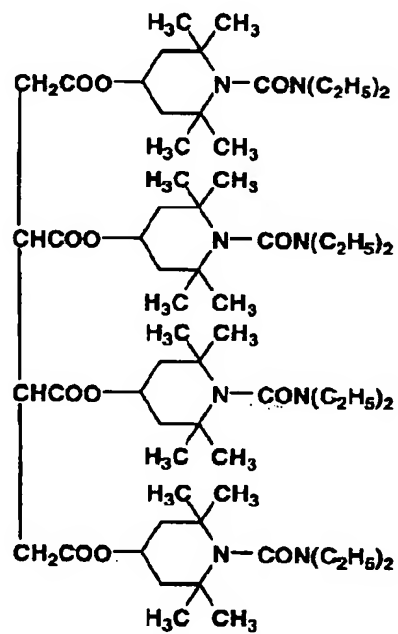
84

2-21



【化47】

2-23



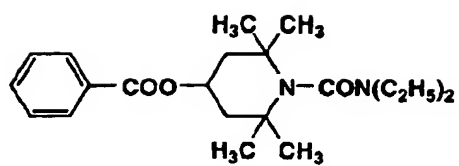
【0161】

【化48】

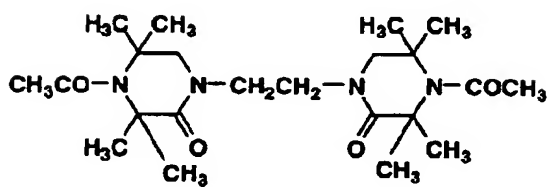
85

86

2-24



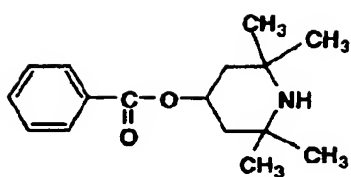
2-25



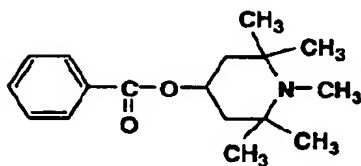
【0162】

【化49】

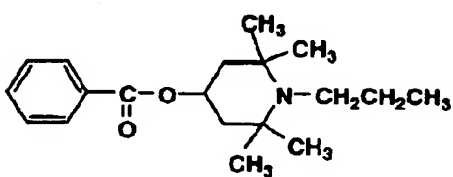
2-26



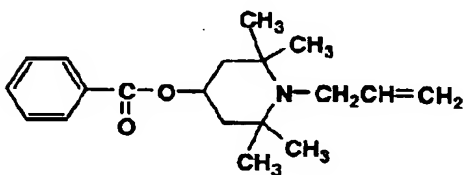
2-27



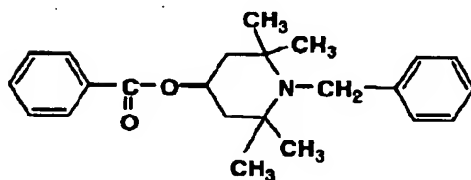
2-28



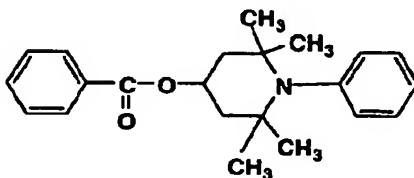
2-29



2-30



2-31



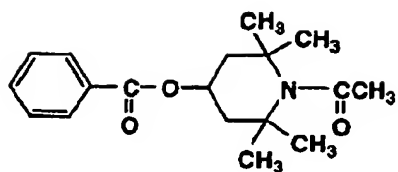
【0163】

【化50】

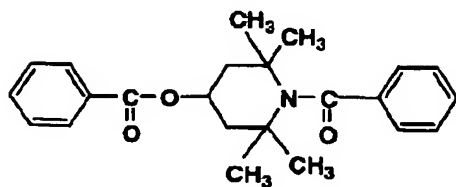
2-32

【0164】

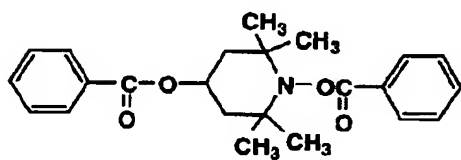
【化51】



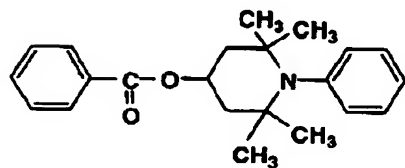
2-33



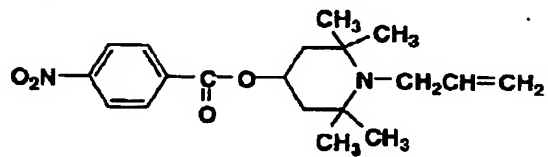
2-34



2-35



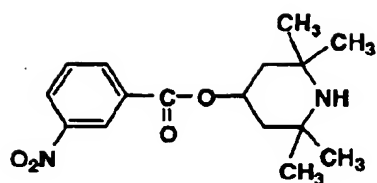
2-36



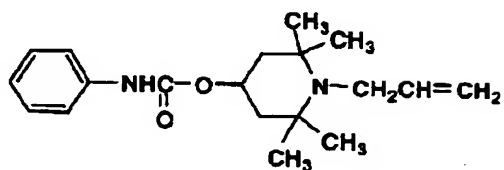
91

92

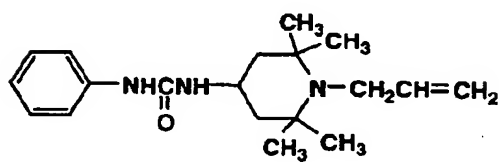
2-37



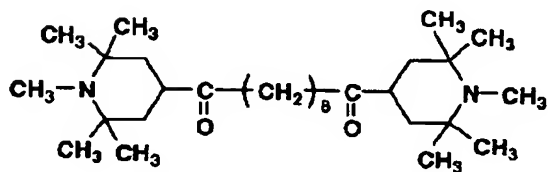
2-38



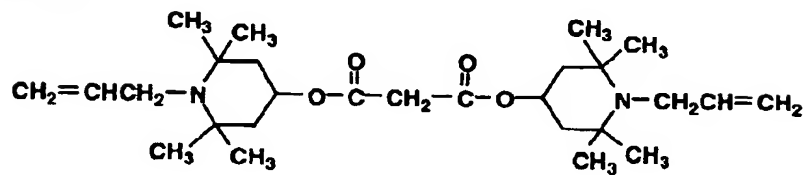
2-39



2-40



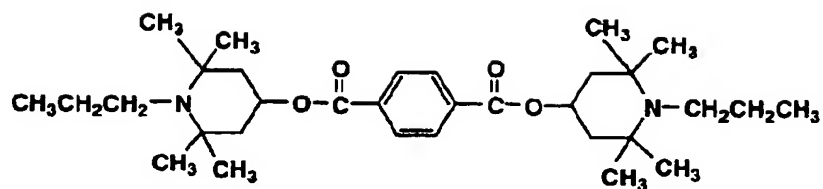
2-41



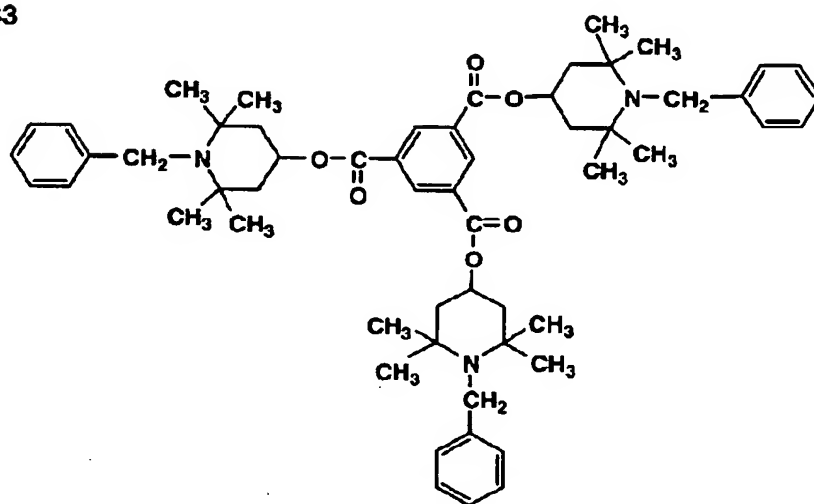
【0165】

【化52】

2-42



2-43



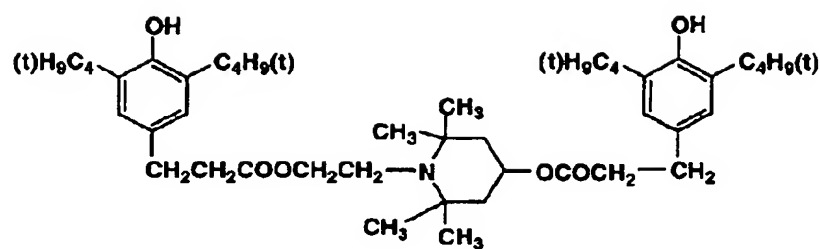
【0166】 (3) ヒンダードアミン構造単位とヒンダードフェノール構造単位を有する化合物例

【0167】
【化53】

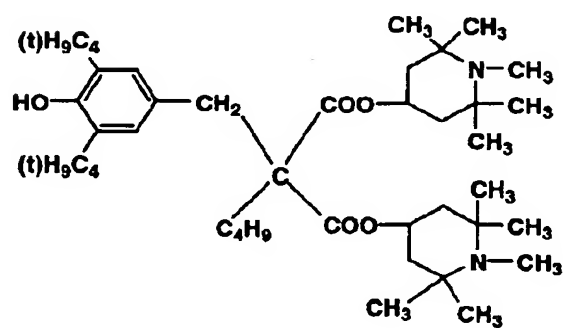
95

96

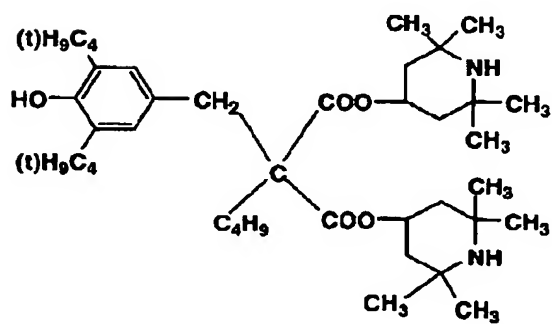
3-1



3-2



3-3



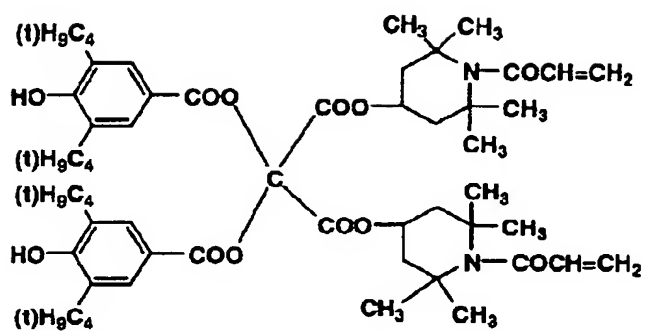
【0168】

【化54】

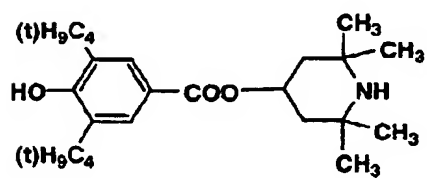
97

98

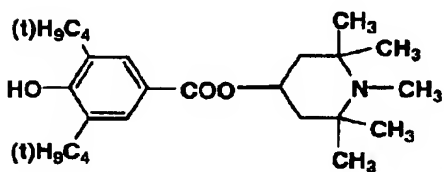
3-4



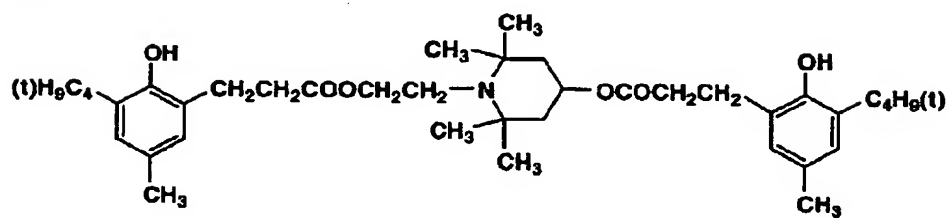
3-5



3-6



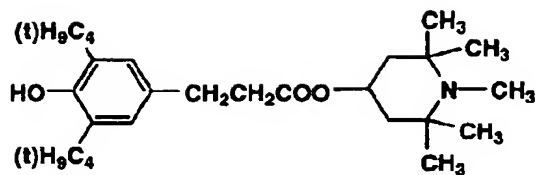
3-7



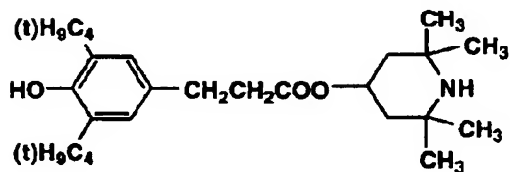
【0169】

【化55】

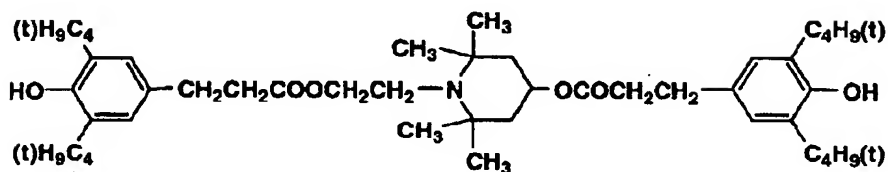
3-8



3-9



3-10



【0170】(4) 有機リン系化合物例

例えば、一般式 $\text{RO}-\text{P}(\text{OR})-\text{OR}$ で表される化合物で代表的なものとして下記のものがある。尚、ここにおいて R は水素原子、各々置換もしくは未置換のアルキ

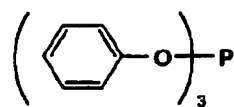
ル基、アルケニル基又はアリール基を表す。

【0171】

【化56】

101

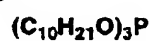
4-1



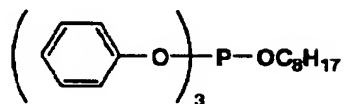
4-3



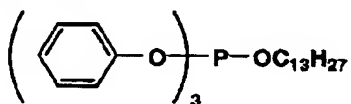
4-5



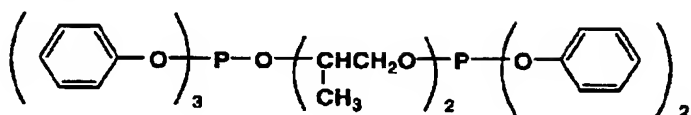
4-7



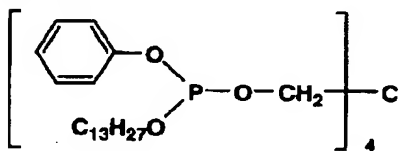
4-9



4-10



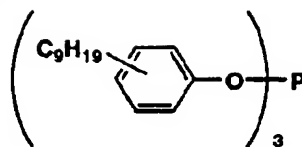
4-11



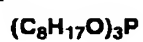
【0172】

102

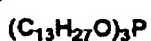
4-2



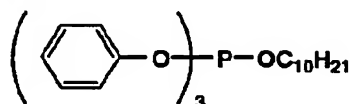
4-4



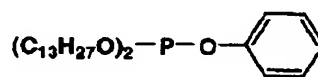
4-6



4-8



4-12

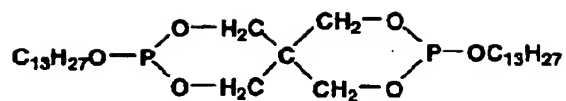


【化57】

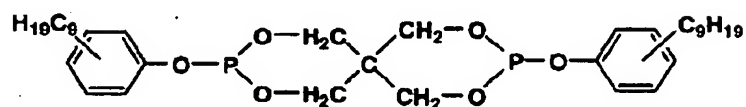
103

104

4-13



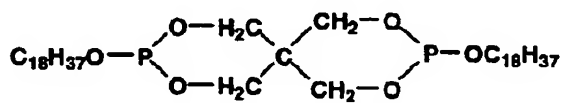
4-14



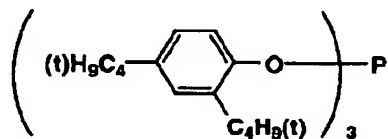
4-15



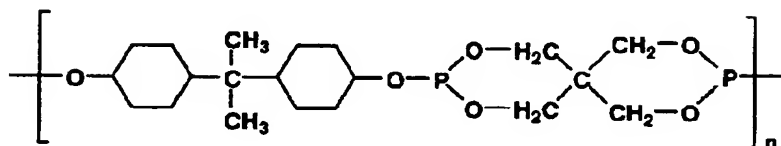
4-16



4-17



4-18



【0173】(5) 有機硫黄系化合物

例えば、一般式 $\text{R}-\text{S}-\text{R}$ で表される化合物で代表的なものとして下記のものがある。尚、ここにおいて R は水素原子、各々置換もしくは未置換のアルキル基、アルケ

ニル基又はアリール基を表す。

【0174】

【化58】

105

5-1



106

5-2



5-3



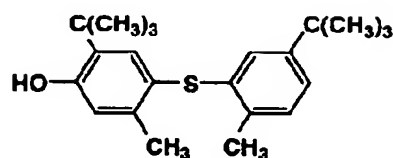
5-4



5-5



5-6



【0175】又、製品化されている酸化防止剤としては以下のような化合物、例えば「イルガノックス1076」、「イルガノックス1010」、「イルガノックス1098」、「イルガノックス245」、「イルガノックス1330」、「イルガノックス3114」、「イルガノックス1076」「3, 5-ジ- (t) ブチル-4-ヒドロキシビフェニル」以上ヒンダードフェノール系、「サノールLS2626」、「サノールLS765」「サノールLS2626」、「サノールLS770」、「サノールLS744」、「チヌビン144」、「チヌビン622LD」、「マークLA57」、「マークLA67」、「マークLA62」、「マークLA68」、「マークLA63」以上ヒンダードアミン系が挙げられる。

【0176】〈感光体の層構成〉本発明の感光体の層構成は導電性支持体に必要により設けられる中間層を介して電荷発生物質 (CGM) を含有する電荷発生層 (CGL)、電荷輸送物質 (CTM) を含有する電荷輸送層 (CTL) 及び樹脂層をこの順に設けた構成でも良く、また必要により設けられる中間層を介してCGL、下層CTL、上層CTL及び樹脂層をこの順に設けた構成であってもよく、またCTL (上層CTL) と樹脂層との間に接着層を設けてもよい。

【0177】さらにまた、上記樹脂層は複数の層からなってもよく、例えば電荷輸送性能を有する層と、電荷輸送性能を有しない層からなってもよい。

【0178】《感光層に含有されるCGM、CTM》本発明の感光層に含有されるCGMとしては、例えばフタロシアニン顔料、多環キノロン顔料、アゾ顔料、ペリレン顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、アズレニウム顔料、スクワリリウム染料、シアニン染料、ピリリウム染料、チオピリリウム染料、キサンテン色素、トリフェ

ニルメタン色素、スチリル色素等が挙げられ、これらのCGMは単独で又は適当なバインダー樹脂と共に層形成が行われる。

【0179】前記感光層に含有されるCTMとしては、例えばオキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、ベンジジン化合物、ピラゾリン誘導体、スチルベン化合物、アミン誘導体、オキサゾロン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルピレン、ポリ-9-ビニルアントラセン等が挙げられこれらのCTMは通常バインダー樹脂と共に層形成が行われる。

【0180】《感光層のバインダー樹脂》本発明の感光体のCGL、CTLに含有されるバインダー樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体樹脂、塩化ビニル-無水マレイン酸共重合体樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、フェノール樹脂、ポリシラン樹脂、ポリビニルカルバゾール等が挙げられる。

【0181】本発明においてCGL中のCGMとバインダー樹脂との割合は重量比で1:5~5:1が好ましい。またCGLの膜厚は5μm以下が好ましく、特に0.05~2μmが好ましい。

107

【0182】又、CTLは前記のCTMとバインダー樹脂を適当な溶剤に溶解し、その溶液を塗布乾燥することによって形成される。CTMとバインダー樹脂との混合割合は重量比で3:1~1:3が好ましい。

【0183】また、CTLの膜厚は10 μ m以上とするのが好ましく、より好ましくは15~50 μ mであり、CTLの膜厚が10 μ m未満では感光体への像露光時CTLの電荷輸送機能が十分発揮されず良質の画像が得られにくい。またCTLが複数のCTLからなる場合は、該複数のCTLの上層の膜厚は10 μ m以下が好ましく、かつ、該複数のCTLの上層の下に設けられた全てのCTLの膜厚より小さいことが好ましい。

【0184】《感光層用の溶剤、分散剤》本発明の感光体のCGL、CTL（上層CTL、下層CTL）樹脂層、中間層に用いられる溶剤又は分散剤としては、*n*-ブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、イソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N、N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロプロパン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ等が挙げられる。本発明はこれらに限定されるものではないが、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、メチルエチルケトン等が好ましく用いられる。また、これらの溶媒は単独或いは2種以上の混合溶剤として用いることもできる。

【0185】《導電性支持体》次に本発明の電子写真感光体の導電性支持体としては、

- 1) アルミニウム板、ステンレス板などの金属板、
- 2) 紙或いはプラスチックフィルムなどの支持体上に、アルミニウム、パラジウム、金などの金属薄層をラミネート若しくは蒸着によって設けたもの、
- 3) 紙或いはプラスチックフィルムなどの支持体上に、導電性ポリマー、酸化インジウム、酸化錫などの導電性化合物の層を塗布若しくは蒸着によって設けたもの等が挙げられる。

【0186】本発明で用いられる導電性支持体の材料としては、主としてアルミニウム、銅、真鍮、スチール、ステンレス等の金属材料、その他プラスチック材料をベルト状またはドラム状に成形加工したものが用いられる。中でもコスト及び加工性等に優れたアルミニウムが好ましく用いられ、通常押出成型または引拔成型された薄肉円筒状のアルミニウム素管が多く用いられる。

【0187】本発明の感光体の導電性支持体は、好まし

108

くはその表面に封孔処理されたアルマイト膜を形成したものが用いられる。アルマイト処理は通常、例えばクロム酸、硫酸、しょう酸、リン酸、ホウ酸、スルファミン酸等の酸性浴中で行われるが、硫酸中での陽極酸化処理が最も好ましい結果を与える。硫酸中での陽極酸化処理の場合、硫酸濃度は100~200g/l、アルミニウムイオン濃度は1~10g/l、液温は20℃前後、電解電圧は約20ボルトで行うのが好ましいが、これに限定されるものではない。また、陽極酸化皮膜の平均膜厚は、通常20 μ m以下、特に10 μ m以下が好ましい。

【0188】また、支持体の形状はドラム状でもシート状でもベルト状でもよく、適用する電子写真装置に最適した形状であることが好ましい。

【0189】《中間層》本発明の感光体において画像形成を行った場合の優れた画質及び接着性を確保するうえで導電性支持体上に必要により中間層を設けることができ、該中間層の材料としてはポリビニルアルコール、ポリアミド、有機金属化合物及び/又はシランカップリング剤等が用いられ、その膜厚は通常0.1~10 μ mの範囲である。

【0190】《塗布加工方法》次に本発明の感光体を製造するための塗布加工方法としては、浸漬塗布、スプレー塗布、円形量規制型塗布等の塗布加工法が用いられるが、感光層の表面層側の塗布加工は下層の膜を極力溶解させないため、又、均一塗布加工を達成するためスプレー塗布又は円形量規制型（円形スライドホップ型がその代表例）塗布等の塗布加工方法を用いるのが好ましい。なお前記スプレー塗布については例えば特開平3-90250号及び特開平3-269238号公報に詳細に記載され、前記円形量規制型塗布については例えば特開昭58-189061号公報に詳細に記載されている。

【0191】本発明においては、更に、支持体と中間層との間に支持体の表面欠陥を補うための被覆を施すことや、特に画像入力レーザー光の場合には問題となる干渉縞の発生を防止することなどを目的とした導電層を設けることができる。この導電層は、カーボンブラック、金属粒子又は金属酸化物粒子等の導電性粉体を適当なバインダー樹脂中に分散した溶液を塗布乾燥して形成することができる。導電層の膜厚は5~40 μ mが好ましく、特に10~30 μ mが好ましい。

【0192】〈画像形成方法、画像形成装置、プロセスカートリッジ〉本発明の感光体は、複写機、レーザープリンター、LEDプリンター、液晶シャッター式プリンター等の電子写真方式の画像形成装置一般に適用し得るものであるが、更には電子写真技術を応用したディスプレイ、記録、軽印刷、製版、ファクシミリ等の画像形成装置にも広く適用し得るものである。

【0193】図1に本発明の感光体を有する画像形成装置の断面図を示す。

109

【0194】図1において10は感光体ドラムで、該感光体ドラム10は円筒状の導電性支持体上に必要により中間層を設け、該中間層上に感光層を塗設して設け、その上に本発明の樹脂層を塗設して得られ、接地されて時計方向に駆動回転される。12はスコロトロン（帯電器）で、感光体ドラム10周面に対し一様な帯電をコロナ放電によって与えられる。この帯電器12による帯電に先だって、前の画像形成での感光層の履歴をなくすために発光ダイオード等を用いた露光部11による露光を行って感光体ドラム周面の除電を行ってもよい。

【0195】感光体ドラム10への一様な帯電の後像露光器13により画像信号に基づいた像露光が行われる。この図の像露光器13は図示しないレーザーダイオードを露光光源とする。回転するポリゴンミラー131、f θ レンズ等を経て反射ミラー132により光路を曲げられた光により感光体ドラム10上の走査がなされ、静電潜像が形成される。

【0196】次いで上記静電潜像は現像器14で現像される。感光体ドラム10周縁にはイエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）、黒色（K）等のトナーとキャリアとから成る現像剤をそれぞれ内蔵した現像器14が設けられていて、先ず1色目の現像がマグネットを内蔵し現像剤を保持して回転する現像スリーブ141によって行われる。現像剤は、例えばフェライトをコアとしてそのまわりに絶縁性樹脂をコーティングしたキャリアと、ポリエステルを主材料として色に応じた顔料と荷電制御剤、シリカ、酸化チタン等を加えたトナーとからなるもので、現像剤は図示していない層形成手段によって現像スリーブ141上に100～600 μ mの層厚に規制されて現像域へと搬送され、現像が行われる。この時通常は感光体ドラム10と現像スリーブ141の間に直流及び／又は交流バイアス電圧をかけて現像が行われる。

【0197】カラー画像形成においては、1色目の頭像化が終わった後2色目の画像形成工程にはいり、再び帯電器12による一様な帯電が行われ、2色目の静電潜像が像露光器13によって形成される。3色目、4色目についても2色目と同様の画像形成工程が行われ、感光体ドラム10周面上には4色の重ね合わされた多色トナー像が形成される。一方モノクロの電子写真方式の画像形成装置では現像器14は黒トナー1種で構成され、1回の現像で画像を形成することができる。

【0198】記録紙Pは画像形成後、転写のタイミングの整った時点で給紙ローラ17の回転作動により転写域へと給紙される。

【0199】転写域においては転写のタイミングに同期して感光体ドラム10の周面に転写ローラ（転写器）18が圧接され、給紙された記録紙Pを挟着して多色トナ

《中間層塗布組成液》

ポリアミド樹脂「アミランCM-8000」（東レ社製）

110

一像が一括して転写される。

【0200】次いで記録紙Pは転写ローラとほぼ同時に圧接状態とされた分離ブラシ（分離器）19によって除電がなされ、感光体ドラム10の周面から分離され定着装置20に搬送され、熱ローラ201と圧着ローラ202の加熱、加圧によってトナーを溶着したのち排紙ローラ21を介して装置外部に排出される。なお前記の転写ローラ18及び分離器19は記録紙Pの通過後、感光体ドラム10の周面より退避離間して次なるトナー像の形成に備えられる。

【0201】一方記録紙Pを分離した後の感光体ドラム10は、クリーニング器22のブレード221の圧接により残留トナーを除去清掃し、再び露光部11による除電と帯電器12による帯電を受けて次なる画像形成のプロセスに入る。なお感光体上に多色トナー像を重ね合わせて形成する場合には、前記のブレード221は感光体ドラム面のクリーニング後直ちに移動して感光体ドラム10の周面より退避する。

【0202】なお、30は感光体ドラム、帯電器、転写器、分離ブラシ及びクリーニング器を一体化して着脱可能としたプロセスカートリッジである。

【0203】電子写真方式の画像形成装置としては、上述の感光体ドラムと、現像器、クリーニング器等の構成要素をプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このユニットを装置本体に対して着脱自在に構成しても良い。又、帯電器、像露光器、現像器、転写器、分離器及びクリーニング器の少なくとも1つを感光体ドラムと共に一体に支持してプロセスカートリッジを形成し、レールなどの案内手段を用いて装置本体に着脱自在の構成としても良い。

【0204】像露光は、画像形成装置を複写機やプリンターとして使用する場合には、原稿からの反射光や透過光を感光体に照射すること、或いはセンサーで原稿を読み取り信号化し、この信号に従ってレーザービームの走査、LEDアレイの駆動、又は液晶シャッターアレイの駆動を行い感光体ドラムに光を照射することなどにより行われる。

【0205】なお、ファクシミリのプリンターとして使用する場合には、像露光器13は受信データをプリントするための露光を行うことになる。

【0206】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0207】実施例1

〈感光体1の作製〉下記中間層塗布組成液を調整し、洗浄済み円筒状アルミニウム支持体上に浸漬塗布法で塗布し、膜厚0.3 μ mの中間層を形成した。

【0208】

60g

111

メタノール

次いで、下記CGL塗布組成液をサンドミルを用いて10時間分散し上記円筒状アルミニウム支持体の中間層上に浸漬塗布法で塗布し、膜厚0.2 μ mのCGLを形成

《CGL塗布組成液》

下記CGM (G1)

シリコーン樹脂溶液：「KR5240、15%キシレン-ブタノール溶液」

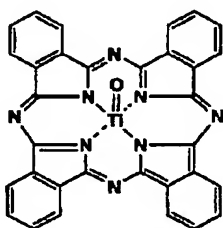
(信越化学社製)

2-ブタノン

【0210】

【化59】

CGM(G1)



《CTL塗布組成液》

下記CTM (D1)

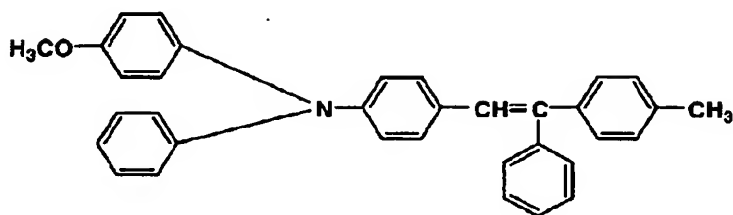
ビスフェノールZ型ポリカーボネート「ユーピロンZ300」

(三菱ガス化学社製)

1, 2-ジクロロエタン

【0214】

CTM(D1)



【0215】次いで、下記樹脂層塗布組成液を上記CTL上に浸漬塗布し、125℃で3時間の加熱乾燥硬化して膜厚2 μ mの樹脂層を形成し、本発明用の感光体1を得た。

【0216】《樹脂層塗布組成液の作製》メチルシロキサン単位80モル%、メチルフェニルシロキサン単位20モル%からなるポリシロキサン樹脂10重量部にモレキュラーシーブ4Aを添加し、15時間静置し脱水処理した。次いでこの樹脂をトルエン10重量部に溶解し、さらにメチルトリメトキシシラン5重量部、ジブチル錫アセテート0.2重量部を加え均一な溶液にした。次いでこの溶液に例示化合物T-1を6重量部、ヒンダードアミン（例示化合物2-1）0.3重量部を加えて

112

1600ml

した。

【0209】

60g

700g

2000ml

【0211】但し、CuK α の特性X線を用いたX線回折図において、ブラッグ角(2 θ ±0.2°)が27.3°に最大ピークを有し、その他9.5°、11.6°、15.0°及び24.1°に少なくとも1つのピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンである。

【0212】次いで下記CTL塗布組成液を上記CGL上に浸漬塗布法で塗布して膜厚20 μ mのCTLを形成した。

【0213】

200g

300g

2000ml

【化60】

混合して樹脂層塗布組成液を得た。

【0217】実施例2

〈感光体2の作製〉実施例1の感光体において樹脂層中の例示化合物T-1を例示化合物Si-1に代えた以外は全く同様にして本発明用の感光体2を得た。

【0218】実施例3

〈感光体3の作製〉実施例1の感光体において樹脂層中に、更に平均粒径0.5 μ mのシリカ微粒子0.5重量部を添加した以外は全く同様にして本発明用の感光体3を得た。

【0219】実施例4

〈感光体4の作製〉実施例1の感光体において、中間層塗布組成液を下記組成液に変え、円筒状アルミニウム支

113

持体に該組成液を浸漬塗布し、150℃30分間乾燥して厚さ1.0μmの中間層を形成した以外は同様にして

《中間層塗布組成液》

ジルコニウムキレート化合物「ZC-540」（松本製薬社製）

シランカップリング剤「KBM-903」（信越化学社製）

メタノール

エタノール

114

本発明用の感光体4を得た。

【0220】

200g

100g

700ml

300ml

実施例5

〈感光体5の作製〉引き抜き加工より得られた円筒状アルミニウム支持体上に、下記分散物を作製、塗布し、乾

燥膜厚15μmの導電層を形成した。

【0221】

《導電層塗布組成液》

フェノール樹脂

導電性酸化チタン

メチルセロソルブ

160g

200g

100ml

次いで、下記中間層塗布組成液を調整し、該組成液を上記導電層上に浸漬塗布法で塗布し、膜厚1.0μmの中

間層を形成した。

【0222】

《中間層組成液》

ポリアミド樹脂「アミランCM-8000」（東レ社製）

メタノール

1-ブタノール

60g

1600ml

400ml

次いで、下記CGL塗布組成液を混合し、サンドミルを用いて10時間分散し、CGL塗布液組成液を調製した。この組成液を前記中間層上に浸漬塗布法で塗布し、

膜厚0.2μmのCGLを形成した。

【0223】

《CGL塗布組成液》

前記CGM (G1)

シリコン樹脂溶液：「KR5240、15%キシレン-ブタノール溶液」

(信越化学社製)

2-ブタノン

60g

700g

2000ml

次いで、下記CTL塗布組成液を調製し、該組成液を前記CGL上に浸漬塗布法で塗布し、膜厚20μmのCTL

Lを形成した。

【0224】

《CTL塗布組成液》

前記CTM (D1)

ビスフェノールZ型ポリカーボネート「ユーピロンZ300」

(三菱ガス化学社製)

1, 2-ジクロロエタン

200g

300g

2000ml

次いで、上記CTL上に下記樹脂層塗布組成液を乾燥膜厚2μmとなるよう塗布、130℃、3時間の加熱乾燥硬化を行って樹脂層を形成し、本発明用の感光体5を得た。

【0226】実施例6

〈感光体6の作製〉実施例5の感光体において樹脂層中に、更に体積平均粒径1μmのポリテトラフルオロエチレン微粒子0.3重量部を加えた以外は全く同様にして本発明用の感光体6を得た。

【0227】実施例7

〈感光体7の作製〉実施例5の感光体において樹脂層中のヒンダードアミン（例示化合物2-1）をヒンダードフェノール（例示化合物1-32）に代えた以外は全く同様にして本発明用の感光体7を得た。

【0228】実施例8

【0225】《樹脂層塗布組成液の作製》メチルシロキサン単位80モル%、メチルフェニルシロキサン単位20モル%からなるポリシロキサン樹脂10重量部にモレキュラーシーブ4Aを添加し、15時間静置し脱水処理し、得られた樹脂をトルエン10重量部に溶解し、さらにメチルトリメトキシシラン5重量部、ジブチル錫アセテート0.2重量部を加えて均一な樹脂溶液を得た。次いでこの樹脂溶液に例示化合物T-1を6重量部、ヒンダードアミン（例示化合物2-1）0.3重量部を添加混合して樹脂層塗布組成液を作製した。

〈感光体8の作製〉実施例1の感光体においてCTLまで塗布した感光層上に、下記樹脂層塗布組成物を乾燥膜厚2μmとなるよう塗布し、140℃、4時間の加熱乾

115

燥硬化を行い、本発明用の感光体 8 を得た。

【0229】《樹脂層塗布組成液》メチルシロキサン単位 80 モル%、ジメチルシロキサン単位 20 モル% となる 1 重量% のシラノール基を有するメチルポリシロキサン樹脂 10 重量部にトルエン 10 重量部に溶解し、モレキュラーシーブ 4A を添加し、15 時間静置し脱水処理した。これにメチルトリメトキシシラン 5 重量部、ジブチル錫アセテート 0.2 重量部を加え均一な溶液にした。この組成物 100 重量部にトルエン 200 重量部と例示化合物 Si-4 を 40 重量部とヒンダードアミン（例示化合物 2-10）0.3 重量部を添加混合して樹脂層塗布組成液を得た。

【0230】実施例 9

〈感光体 9 の作製〉実施例 5 の感光体において CTL ま で塗布した感光層上に、下記樹脂層塗布組成物を乾燥膜厚 2 μm となるよう塗布し、140℃、4 時間の加熱乾燥硬化を行って樹脂層を形成し、本発明用の感光体 9 を得た。

【0231】《樹脂層塗布組成液》メチルシロキサン単位 80 モル%、ジメチルシロキサン単位 20 モル% となる 1 重量% のシラノール基を含有のメチルポリシロキサン樹脂 10 重量部にトルエン 10 重量部に溶解し、モレキュラーシーブ 4A を添加し、15 時間静置し脱水処理した。これにメチルトリメトキシシラン 5 重量部、ジブチル錫アセテート 0.2 重量部を加え均一な溶液にした。この組成物 100 重量部にトルエン 200 重量部と例示化合物 Si-4 を 40 重量部とヒンダードフェノール（例示化合物 1-8）0.3 重量部を添加混合して樹脂層塗布組成液を得た。

【0232】実施例 10

〈感光体 10 の作製〉実施例 1 の感光体において、円筒状のアルミニウム基体を封孔処理したアルマイト基体に代えた以外は全く同様にして本発明用の感光体 10 を得た。

【0233】実施例 11

〈感光体 11 の作製〉実施例 8 の感光体において樹脂層中に平均粒径 0.8 μm のシリコン樹脂微粒子「トスパール 120」（東芝シリコン社製）0.3 重量部を添加した以外は全く同様にして本発明用の感光体 11 を得た。

【0234】実施例 12

〈感光体 12 の作製〉実施例 8 の感光体において、樹脂層中に平均粒径 0.5 μm のポリテトラフルオロエチレン微粒子 0.4 重量部を添加した以外は全く同様にして本発明用の感光体 12 を得た。

【0235】実施例 13

〈感光体 13 の作製〉実施例 4 の感光体において、樹脂層にコロイダルシリカを 5 重量部加えた以外は全く同様にして本発明用の感光体 13 を得た。

116

【0236】実施例 14

〈感光体 14 の作製〉実施例 8 の感光体において、樹脂層にコロイダルシリカを 8 重量部加えた以外は全く同じにして実施例 14 の感光体を作製した。

【0237】実施例 15

〈感光体 15 の作製〉実施例 8 の感光体において CTL の膜厚を 20 μm から 13 μm に、樹脂層の膜厚を 2 μm から 3 μm に変更した以外は全く同様にして本発明用の感光体 15 を得た。

【0238】実施例 16

〈感光体 16 の作製〉実施例 1 の感光体において、樹脂層中のヒンダードアミン（例示化合物 2-1）を除いた他は全く同様にして本発明用の感光体 16 を得た。

【0239】実施例 17

〈感光体 17 の作製〉実施例 7 の感光体において、樹脂層中のヒンダードフェノール（例示化合物 1-32）を除いた他は全く同様にして本発明用の感光体 17 を得た。

【0240】比較例 1

〈感光体 18 の作製〉実施例 1 の感光体において樹脂層の形成時の乾燥条件が 125℃、3 時間であったのに変えて 100℃、1 時間とした他は全く同様にして比較用の感光体 18 を得た。

【0241】比較例 2

〈感光体 19 の作製〉実施例 7 の感光体において、樹脂層中の例示化合物 T-1 をトリフェニルアミンに代えた以外は全く同様にして比較用の感光体 19 を得た。

【0242】〈評価〉まず、上記の様に得られた 19 種類の感光体における樹脂層のメタノールに対する膨潤度を前記測定法により測定し、その結果を表 1 に示した。また、上記 19 種類の感光体を図 1 に記載のデジタル方式で多色画像形成用の画像形成装置に搭載し、4 色を合成してなる黒画像を観察した。即ち上記 19 種類の感光体をコニカ社製デジタル複写機「Konica 7050」を改造し、露光量を適性化した評価機に搭載し、初期帯電電位を -650 V に設定し、低温低湿下（10℃、20%RH）環境下において、A4 紙を用い 5 万回に亘り繰り返してコピーを行い、その後該画像形成装置を高温高湿下（30℃、80%RH）環境下に移して 1 回目（5 万 1 回目）のコピーの画像評価を行った。その結果実施例 1～17 で得られた感光体 1～17 は表 1 の如くカブリ、画像ボケ、画像流れ、スリキズによる筋故障等の発生が無く、且つ黒ベタ部の反射濃度が 1.2 以上と高濃度で、高解像度の画像が得られたが、比較例 1、2 の感光体 18、19 はそれらの画像特性のいずれもが悪く、実用性に乏しいことが分かる。

【0243】

【表 1】

実施態様	膨潤度 (%)	解像度	感光体減耗量 (μ)	濃度	カブリ	画像 ボケ	備考
実施例 1	7	6~7	0.1 より小さい	◎	○	◎	本発明
実施例 2	9	6	0.2	◎	○	○	本発明
実施例 3	3	6~7	0.1 より小さい	◎	○	◎	本発明
実施例 4	6	6~7	0.1 より小さい	◎	○	◎	本発明
実施例 5	7	6~7	0.1 より小さい	◎	○	◎	本発明
実施例 6	2	6~7	0.1 より小さい	◎	○	◎	本発明
実施例 7	6	6~7	0.1 より小さい	◎	○	◎	本発明
実施例 8	9	6	0.2	◎	○	○	本発明
実施例 9	10	6	0.2	◎	○	○	本発明
実施例 10	8	6	0.2	◎	○	○	本発明
実施例 11	8	6	0.2	◎	○	○	本発明
実施例 12	8	6	0.2	◎	○	○	本発明
実施例 13	2	6~7	0.1 より小さい	◎	○	◎	本発明
実施例 14	8	6	0.1	◎	○	○	本発明
実施例 15	9	6	0.2	◎	○	○	本発明
実施例 16	7	6	0.1 より小さい	◎	○	○	本発明
実施例 17	10	5	0.2	◎	○	○	本発明
比較例 1	20	2~3	4.0	×	○	×	比較
比較例 2	15	1~2	2.0 一部膜ハガレ 発生	×	×	×	比較 画像評価は膜ハガレ していない部分で 測定。

【0244】なお、画像濃度の測定はベタ黒画像の濃度を濃度計「RD-918」（マクベス社製）を使用し絶対反射濃度で測定し、カブリについてはベタ白画像を使用し、初期と5万枚後のカブリを目視で確認した。

画像濃度 ◎：1.2以上：良好

○：1.2未満～0.8：実用上問題ないレベル

×

カブリ ○：カブリ発生無し

△：時々カブリ発生有り

×

画像ボケの発生

◎：5万枚中5枚以下の発生

○：5万枚中6枚～20枚の発生

×

解像度の測定は低温低湿下（10℃、20%RH）環境下において5万回に亘り繰り返してコピーを行った後、高温高湿下（30℃、80%RH）環境下に移して1回目（5万1回目）の解像度測定チャートのコピーにおける1mm当たりの解像本数で表される。また、感光体の膜厚減耗量はコピー1回目と5万1回目の感光層の膜厚の差から測定される。

【0247】

【発明の効果】実施例により実証されたように本発明の感光体、画像形成方法、画像形成装置及びプロセスカートリッジによれば、高温高湿及び低温低湿の何れの条件下でも有機感光層上に被覆して設けられた樹脂層の機械的強度が大であり、耐摩耗性、耐傷性に優れており、多数回の繰り返しの画像形成の過程で有機感光層の膜厚

【0245】又、画像ボケの有無、モアレ発生の有無も目視判定で評価を行った。

【0246】

減耗量や表面のトナーや紙粉等のフィルミングや擦り傷の発生等が少なく、従ってまた画像のカブリ、画像流れ、画像ボケ、筋故障等の発生がなく、高濃度、高解像力の鮮明な画像が得られる等優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】画像形成装置の断面図である。

【符号の説明】

- 10 感光体ドラム
- 12 帯電器
- 13 像露光器
- 14 現像器
- 18 転写ローラ
- 19 分離器
- 20 定着装置

119
2 2 クリーニング器

120
3 0 プロセカートリッジ

【図 1】

